

ATOMIX



4è année secondaire

Chimie

Section Sciences techniques



- Résumé de cours
- Exercices et problèmes
- Solutions détaillées



Mhamed Chaabani
Professeur principal hors classe

Mohamed Chaouch
Professeur principal

Ezzeddine Jebali
Professeur principal

© **Kounouz Editions,**

Adresse : 123, Avenue Habib Thameur

Nabeul – 8000 Tunisie

Tél : (+216) 72 223 822

Fax : (+216) 72 223 922

E-mail : Kounouz.Edition@gnet.tn

Site Web : www.Kounouz-Edition.com

Avant Propos

Cet ouvrage s'adresse à tous les élèves de la 4ème année secondaire, section Sciences techniques.

Les exercices et les problèmes proposés sont classés en respectant la chronologie du nouveau programme de la 4ème année secondaire.

En effet, le présent manuel s'inscrit dans la continuité de celui de l'enseignement de base, quant au principe fondamental qui le réagit à savoir l'approche par compétence qui met l'accent sur le rôle de l'élève dans l'activité d'apprentissage.

Ce livre est un outil de travail :

- *Les résumés de cours rappellent les résultats essentiels.*
- *Des exercices groupés par thème et par ordre de difficultés croissantes.*
- *Tous les exercices sont corrigés intégralement dans un langage simple et rigoureux.*

Les différentes étapes de raisonnement de calcul sont exposées avec précision.

✪ ***Une règle d'or :***

Attachez vous à résoudre les exercices sans regarder le corrigé (éviter même le "petit coup d'œil"). Si au bout de 10 minutes vous n'y parvenez pas, lisez la solution puis refaites l'exercice quelques jours après, pour voir si vous avez vraiment compris.

Nous souhaitons que cet ouvrage vous permettrait d'acquérir les bons réflexes, ceux qui vous donnerez l'aisance nécessaire pour aborder, avec confiance et sérénité, les devoirs de sciences physiques.

SOMMAIRE

Avancement-Transformation totale / transformation limitée

Avancement d'une réaction :

- **Un système chimique est un mélange d'espèces chimiques. Pour décrire l'état d'un système chimique il faut préciser : la nature (le nom ou la formule), la quantité de matière et l'état physique (solide, liquide ou gazeux), la pression et la température.**
- Une transformation chimique est tout processus au cours duquel sont modifiées les quantités de matière de certains ou de tous les constituants du système où elle se déroule, donnant lieu ainsi à l'apparition de nouveaux constituants.
- **Considérons la réaction symbolisée par l'équation:**

  $$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

  Si on désigne par n(A), n(B) , n(C) et n(D) respectivement les quantités de matière de A, B, C et D à un instant t, l'avancement x est alors :

  $$x = \frac{n_i(A) - n(A)}{a} = \frac{n_i(B) - n(B)}{b} = \frac{[n(C) - ni(C)]}{c} = \frac{[n(D) - ni(D)]}{d}$$
- L'avancement x est une grandeur qui permet de suivre l'évolution des quantités de matière des entités chimiques présentes à chaque instant dans un système. Il n'est pas lié spécifiquement à l'une des entités chimiques du système en évolution, mais il caractérise globalement une réaction chimique.
- L'avancement final d'une réaction, noté $\mathbf{x_f}$, est l'avancement mesuré lorsqu'aucune évolution du système chimique n'est observée.
- L'avancement maximal d'une réaction chimique, noté x_{max}, est égal à la valeur de son avancement final x_f si le système chimique où elle se déroule évolue jusqu'à la disparition du réactif limitant.
- Le taux d'avancement final, noté τ_f, d'une réaction chimique est égal au quotient de son avancement final x_f par son avancement maximal x_{max} :

$$\tau_f = \frac{\text{avancement final}}{\text{avancement maximal}} = \frac{x_f}{x_{max}}.$$

  - τ_f s'exprime le plus souvent en%
  - Si $\tau_f = 1$ la réaction est totale
  - Si $\tau_f < 1$ la réaction est limitée

- On appelle temps de demi-réaction la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction parvienne à la moitié de l'avancement final
- L'avancement x d'une réaction peut être déterminé par recours aux méthodes chimiques : On cite à titre d'exemples les réactions acide-base, d'oxydoréduction, de précipitation… Ou par recours aux méthodes physiques : On cite à titre d'exemples la conductimétrie ; la pH-métrie ; la loi des gaz parfaits…

2- Le tableau descriptif d'évolution du système chimique:

Equation de la réaction		a A + b B ⇆ c C + d D			
Etat du système	**Avancement (mol)**	**Quantités de matière (mol)**			
Etat initial	0	$n_i(A)$	$n_i(B)$	$n_i(C)$	$n_i(D)$
En cours de transformation	x	$n_i(A) - a.x$	$n_i(B) - b.x$	$n_i(C) + cx$	$n_i(D) + dx$
Etat final	x_f	$n_i(A) - a.x_f$	$n_i(B) - b.x_f$	$n_i(C) + cx_f$	$n_i(D) + dx_f$

- Un système est dit en état d'équilibre chimique, si en dehors de toute intervention du milieu extérieur, les réactifs et les produits coexistent dans le système et leurs quantités de matière ne changent pas au cours du temps.
- Un équilibre chimique est un équilibre dynamique. A l'échelle microscopique la réaction directe et la réaction inverse se déroulent avec des vitesses égales.

Enoncé

1

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1- Une transformation chimique est toujours totale

2- Un système chimique est une portion de l'univers séparé par des frontières réelles ou fictives bien définies.

3- L'avancement maximal d'une réaction limitée est égal à son avancement final

4- Toute les réactions acide base sont des réactions limitées

5- Une réaction chimique est totale lorsque son taux d'avancement final est égal l'unité.

6- L'avancement d'une réaction chimique est égal au nombre de fois que la réactin a marché depuis l'état initial.

7- Le temps de demi-réaction est égal à la durée au bout duquel l'avancement de la réaction est égal à la moitié de sa valeur finale.

8- Le taux d'avancement final d'une réaction rapide peut être supérieur à l'unité.

9- Lorsqu'un système est en état d'équilibre chimique, la quantité des réactifs changent alors que celle des produits reste inchangée.

10- A l'équilibre dynamique la réaction directe est toujours plus rapide que la réaction inverse.

2

La combustion complète du propane C_3H_8 dans le dioxygène donne du dioxyde de carbone et de l'eau.

1- Dans une première expérience on fait agir 88 g de propane sur 120 L de dioxygène

a- Calculer la quantité de matière de chaque réactif.

b- Monter que l'un des réactifs est limitant

c- Dresser un tableau d'avancement pour la réaction étudiée.

2- Calculer la masse du réactif qu'il faut utiliser pour que le mélange initial soit stœchiométrique.

On donne : M_C= 12 g. mol^{-1} M_H= 1 g. mol^{-1} V_M = 24 L.mol^{-1}

3

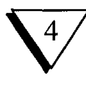
Soit le système (s_1) constitué de 0.2 mol de fer solide et 0.6 L de dioxygène. la réaction qui se produit est symbolisée par :

$$2\ Fe_{(sd)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\ FeO_{(sd)}$$

a- Dresser le tableau d'descriptif d'évolution du système (S1)

b- Calculer l'avancement maximal de la réaction:

On donne : M_{Fe}56 g.mol^{-1} V_M = 24 L.mol^{-1}



On fait agir n_{01} mol d'ions iodure avec $\mathbf{n_{02}}$ **mol** d'ions prexodisulfate , il se produit la réaction d'équation :

$$2I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2\,SO_4^{2-}$$

À un instant de date $t = t_1$, la quantité d'ions sulfate SO_4^{2-} est $n_1 = 0{,}2$ **mol**

1- Préciser les couples redox mis en jeu au cours de cette transformation.

2- Dresser le tableau descriptif de l'évolution de ce système chimique.

3- Déterminer l'avancement x_1 de la réaction à l'instant t_1

4- La réaction étant totale et l'avancement final est $x_f = 0{,}4$ **mol.** Sachant que I^- est le réactif limitant, déterminer n_{01}

5

Le sulfure d'hydrogène (**H_2S**) réagit avec le dioxyde de soufre (**SO_2**) pour donner du soufre (S) et de l'eau.

1) Ecrire l'équation de cette réaction.

2) a- Dresser un tableau d'évolution d'un système chimique formé initialement de **8** mol de **SO_2** et **10** mol de H_2S

b- Déterminer l'avancement maximal et le réactif limitant.

3) Quelle est la composition molaire de l'état final , sachant que cette réaction est totale.

4) On considère le mélange initial formé de **7** mol de **SO_2** et **n** mol de **H_2S**. Déterminer **n** pour que les réactifs soient dans des proportions stœchiométriques

6

On mélange un volume $V_1 = 50$ mL d'une solution de sulfate de cuivre II $CuSO_4$ de concentration molaire $C_1 = 0.15$ mol. L^{-1} avec $V_2 = 50$ mL d'une solution de soude de concentration molaire $C_2 = 0.2$ mol.L^{-1}, il se forme un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre II de masse $m = 0{,}4875$ g.

1- Ecrire l'équation de la réaction de précipitation.

2- Déterminer les quantités de matières initiales des réactifs et dresser le tableau d'avancement du système étudié.

3- Montrer que l'un des réactifs est limitant.

4- a-Calculer l'avancement maximal de la réaction.

b-calculer l'avancement final de la réaction.

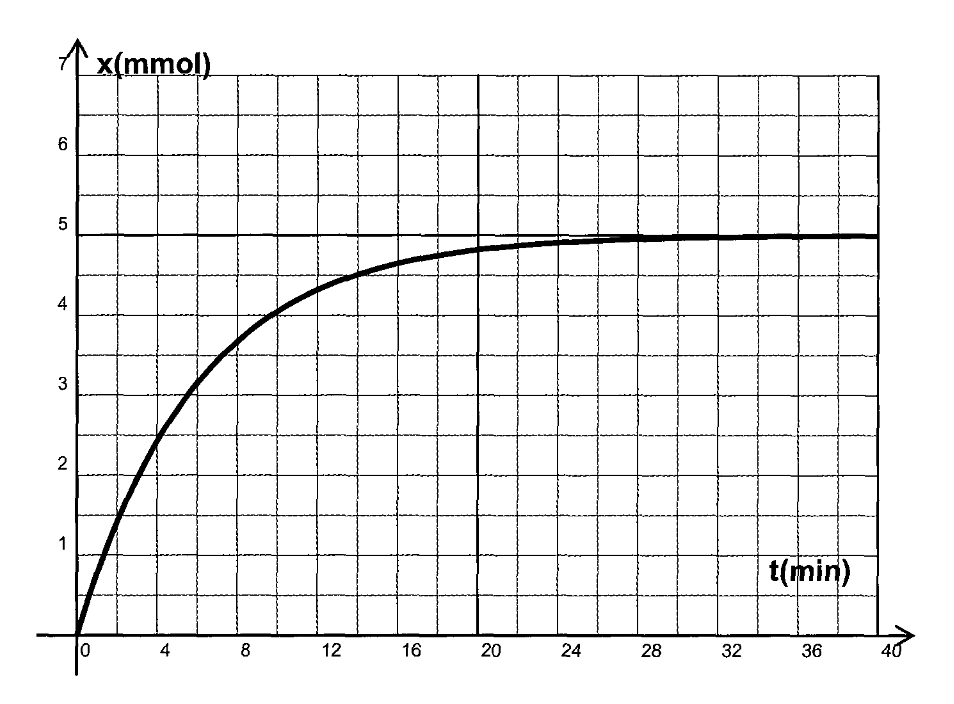
c- Calculer le taux d'avancement final de la réaction et déduire si la réaction étudiée est totale ou limitée.

On donne : $M_{Cu} = 64$ g.mol^{-1} $M_{Cl} = 35.5$ g.mol^{-1}

7

On considère la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate

Pour cela on mélange V1=100 mL d'une solution de KI 0,5 M avec V2=100 mL d'une solution de $K_2S_2O_8$ 0,05 M. L'évolution de l'avancement X de la réaction au cours du temps est donnée par le graphe suivant :



1. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
2. Donner les couples redox mis en jeu.
3. Déterminer dans les conditions de l'expérience:

a) la valeur de l'avancement final x_f de la réaction

b) la valeur de l'avancement maximal x_{max} de la réaction.

c) Comparer les valeurs de l'avancement maximal x_{max} et de l'avancement final x_f de la réaction. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?

4-. Donner la composition, en mol.L^{-1}, du système à l'instant t = 10min

8

S_1 est une solution de KI de volume $\mathbf{V_1 = 100mL}$,de concentration $\mathbf{C_1 = 4,64\ 10^{-2}\ mol.L^{-1}}$.

S_2 est solution d'eau oxygénée H_2O_2 .de volume **V_2=100mL** et de concentration **$C_2 = 4.10^{-2}$ mol.L^{-1}**

A la date **t =0**, on mélange les deux solutions et on ajoute un petit volume d'acide sulfurique concentré en quantité suffisante. Il se produit la réaction suivante

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4H_2O$$

1- Dresser un tableau descriptif de l'évolution du système chimique étudié.
2-Exprimer l'avancement x en fonction de V_1, V_2 et $[I_2]$.
3-Proposer une méthode expérimentale permettant de suivre l'évolution de la molarité $[I_2]$ au cours du temps.(écrire l'équation de la réaction s'il y a lieu).
4-Calculer le nombre de mole de I^- et celui de H_2O_2 dans le mélange initial. Lequel des deux réactifs est excès ? Justifier la réponse.
5-On mesure à des dates différentes, la molarité du diiode formé, on obtient les résultats suivants.

T (min)	0	1	2	4	6	8	12	20	30	40	60	80
$[I_2]$(10^{-3}mol.L^{-1})	0	1,5	2,8	4.9	6,2	7,3	8,8	10,3	11	11,4	11,6	11,6
X (mol)												

a- Tracer la courbe **x = f (t)**
b- La réaction est – elle totale ou limitée ? justifier la réponse.
c- Déterminer les molarités de **H_2O_2** et de **I^-** à l'instant de date **t = 20 min**.
d- Déterminer le temps de demi- réaction.
e- Donner la composition du mélange réactionnel **(en mol.L^{-1})** à la date t = 20 min.

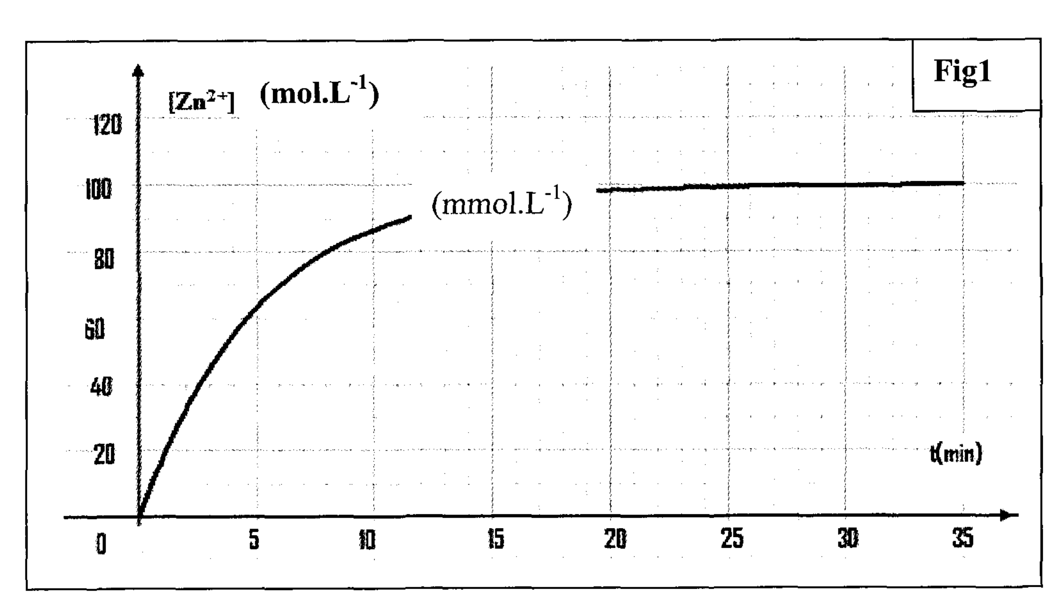
6- Tracer dans le même système d'axes l'allure des courbes $n_{(H2O2)}$ = f(t) et $n_{(I^-)}$ = g(t)

9

L'acide chlorhydrique réagit sur le zinc selon une réaction totale.
L'équation de cette réaction est :

$$2H_3O^+ + Zn \rightarrow Zn^{2+} + H_2(g) + 2H_2O$$

A l'instant **t = 0,** on introduit une masse **m = 2,3 g** de zinc en grenaille dans un ballon contenant un volume **V = 100 mL** d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration
C_a = 0,2 mol.L^{-1}.
Les résultats de cette expérience permettent de tracer la courbe de la **figure 1**, donnant la concentration en ions **Zn^{2+}** de la solution en fonction du temps.



1- a) Etablir un tableau d'avancement de la réaction.
b) En déduire le réactif limitant.
c) Donner la relation entre l'avancement x de la réaction et $[Zn^{2+}]$ à la date t.
2. a) Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ (durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale).
b) En déduire la composition de la solution à la date $\mathbf{t_1 = t_{1/2}}$.
c) La réaction est-elle achevée à la date $\mathbf{t_2 = 2\ t_{1/2}}$? Justifier la réponse.
On donne : M_{Zn} = 65,4 g.mol^{-1}.

Corrigé

1

1- faux 2- vrai 3- faux 4- faux 5- vrai 6- vrai
7- vrai 8- faux 9- faux 10- faux

2

1) a) $n_{C_3H_8} = \frac{m}{M} = \frac{88}{(3\times12+8\times1)} = 2\ mol$

$n_{02} = \frac{v_{02}}{v_M} = \frac{120}{24} = 5\ mol$

b) $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$

c) $\frac{n_{C_3H_8}}{coeff(C_3H_8)} = \frac{2}{1} = 2$

$\frac{n_{02}}{coeff(02)} = \frac{5}{5} = 1$

$\frac{n_{(C_3H_8)}}{coeff(C_3H_8)} > \frac{n_{02}}{coeff(O_2)} \Rightarrow C_3H_8$ est en excès et O_2 est le réactif limitant.

Equation de la réaction		$C_3H_8 + 5O_2$	$\rightarrow$	$3CO_2$	$+ 4H_2O$
Etat du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Etat initial Etat intermédiaire Etat final	0 x x_f	2 $2-x$ $2-x_f$	5 $5-5x$ $5-5x_f$	0 $3x$ $3x_f$	0 $4x$ $4x_f$

A la fin de la réaction le réactif limitant disparaît totalement.

$\Rightarrow 5-5x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1\ mol$

$x_{max} = x_{final}$ car la réaction est totale

$n_{(C_3H_8)_f} = 2 - x_f = 2-1 = 1\ mol$

2) Lorsque le rué lange initiale soit stœchiométrique il faut que.

$$\frac{n_{(C_3H_8)}}{1} = \frac{n_{(02)}}{5} \Rightarrow n_{(02)} = 5\ n_{(C_3H_8)}$$
$$= 5 \times 2$$

$$\boxed{n_{02} = 10\ mol}$$

Or on avait $5\ mol$ de O_2, donc il faut ajouter $5\ mol$

Donc la masse d'oxygène à ajouter est

$$m' = n_{02} \times M_{02} = 5 \times 32 = 160 g$$

$$\Rightarrow \boxed{m'_{(02)} = 160\ g}$$

3

a) $n_{Fe} = 0,2\ mol$

$$n_{02} = \frac{\sqrt{02}}{VM} = \frac{0,6}{24} = 0,025\ mol$$

Equation de la réaction		$2F_e + O_2 \rightarrow 2F_eO$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
Initial	0	$0,2$	$0,025$	0
Intermédiaire	x	$0,2-2x$	$0,025-x$	$2x$
final	x_f	$0,2-2x_f$	$0,025-x_f$	$2x_f$

b)

le dioxygène est le réactif limitant

la réaction étant totale $\Rightarrow x_f = x_{max}$

$$\Rightarrow \quad n_{(02)_{final}} = 0,025 - x_{max} = 0$$

$$\boxed{x_{max} = 0,025 mol}$$

4

1) I_2 / I^- et $S2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$

2)

Equation de la réaction		$2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
Etat initial	0	n_{01}	n02	0	0
Etat intermédiaire	X	n_{01}-2x	n_{02}-x	x	2x
Etat final	x_f	n_{01}-2x_f	n_{02}-x_f	x_f	2x_f

3) l'instant t_1, $n_{SO_4^{2-}} = n_1 = 0,2mol$

Or $n_{SO_4^{2-}} = 2x_1 \Rightarrow x_1 = \frac{n_1}{2}$

$\boxed{x_1 = 0,1mol}$

4) I^- limitant $\Rightarrow n_{01} - 2xf = 0$

$\Rightarrow n_{01} = 2xf = 2 \times 0,4 = 0,8mol$

5

1- $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$

$2H_2S \quad + \quad SO_2 \rightarrow 3S \ + \ 2H_2O$

$t = 0 \quad 10 \quad 8 \quad 0 \quad 0$

$t_{intermédiare} \quad (10-2x) \quad (8-x) \quad 3x \quad 2x$

$t_{final} \quad (10-2x_f) \quad (8-x_f) \quad 3x_f \quad 2x_f$

$b-{*}1^{ère}$ *méthode*

$$\left(\frac{n_{H_2S}}{2}\right)_{t=0} = \frac{10}{2} = 5$$

$$\left(\frac{n_{SO_2}}{1}\right)_{t=0} = \frac{8}{1} = 8$$

$$\frac{n_{H_2S}}{2} < \frac{n_{SO_2}}{1} \Rightarrow SO_2 \text{ est en excès et } H_2S \text{ est limitant}$$

$x = x_{\max} \Rightarrow \left(n_{H_2}S\right)_{final} = 0 \Rightarrow 10 - 2x_{\max}\, 0$

$\Rightarrow \; x_{\max} = 5\,mol$

*2ème méthode

$Si\, H_2S\, est\, limitant \Rightarrow 10 - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 5\,mol$

$\text{et } \left(n_{SO_2}\right)_f = 8 - x_{\max} = 8 - 5 = 3\text{mol}$

$\text{Si } SO_2 \text{ est limitant} \Rightarrow 8 - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 8\text{mol}$

$et \left(n_{SO_2}\right) = 10 - 2x_{\max} = 10 - 16 = -6 < 0\, impossible$

$donc \;\; x_{\max} = 5\; mol$

3 – $Si\, réaction\, est\, total\; x_f = x_{\max}$

$Composition\, finale \; \left(n_s\right)_f = 3x_f = 3x_{\max} = 15\,mol$

$\left(n_{H_2O}\right)_f = 2x_f = 10\,mol$

$\left(n_{H_2S}\right)_f = 10 - 2x_{\max} = 0\,mol$

$\left(n_{SO_2}\right)_f = 8 - x_{\max} = 3\,mol$

4 – a – $2H_2S \; + \; SO_2 \rightarrow 3S \; + \; 2H_2O$

	$2H_2S$	SO_2	$3S$	$2H_2O$
$t = 0$	n	7	0	0

a – *Pour que les réactifs soient dans des propositions stoechiométriques il faut*

$que \; \dfrac{n_{(H_2S)}}{coeff\left(H_2S\right)} = \dfrac{n_{(SO_2)}}{coeff\left(SO_2\right)} \Rightarrow \dfrac{n}{2} = \dfrac{7}{2} \Rightarrow n = 2x7 \Rightarrow \quad \boxed{n = 14\,mol}$

6

1) $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow \; Cu\left(OH\right)_2$

2) $CuSO_4 \rightarrow \; Cu^{2+} + SO_4^{2-}$

$M_{Cu^{2+}} = C_1.V_1 = 0{,}05 \times 0{,}15 = 7{,}5 \quad 10^{-3} \;\; mol$

$NaOH \;\; \rightarrow Na^+ + OH^-$ (Solution de s ou de)

$n_{(OH^-)} = C_1.V_1 = 0,05 = 10^{-2}\ mol$

Equation de précipitation		$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
Initiale	0	$7,5\ 10^{-3}$	10^{-2}	0
finale	x_f	$7,5.10^{-3} - x_f$	$10^{-2} - 2x_f$	x_f

3) Recherche de l'avancement maximal et du réactif limitant.

Si Cu^{2+} est limitant $\Rightarrow 7,5.10^{-3} - x_{\max} = 0$

$\Rightarrow x_{\max} = 7,5\ 10^{-3}\ mol$

Et $n_{(OH^-)_{final}} = 10^{-2} - 2x_{\max} = 10^{-2} - 2\times 7,5\ 10^{-3} < 0$

Donc impossible $\Leftrightarrow$ Cu^{2+} ne peut pas être limitant et c'est OH^- qui est limitant.

OH^- Limitant $\Rightarrow 10^{-2} - 2x_{\max} = 0$

$\Rightarrow x_{\max} = 5.\ 10^{-3}\ mol$

et $n_{(Cu^{++})_{final}} = 7,5\ 10^{-3} - 5\ 10^{-3}$

$= 2,5\ 10^{-3}\ mol > 0$

Conclusion

OH^- Limitant et $x_{\max} = 5.10^{-3}\ mol$

4)a) $m_{Cu(OH)_2} = n_{Cu(OH)_2} \times M_{Cu(OH)_2}$

Or $n_{Cu(OH)_2} = x_f$

$$= \frac{0,4875}{(63,5+34)} = 5.10^{-3}\ mol$$

b) $\tau_f = \frac{xy}{x_{\max}} = \frac{5.10^{-3}}{5\ 10^{-3}} = 1$

$\tau_f = 1 \Rightarrow$ La réaction est totale

7

1-

Equation de réaction		$2\ I^- \quad + \quad S_2O_8^{\ 2-} \rightarrow I_2 \quad + 2SO_4^{\ 2-}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
Etat initial	0	$n_{01} - C_1V_1$	$n_{02} = C_2V_2$	0	0
Etat intermédiaire	x	$n_{01} - 2x$	$n_{02} - x$	x	$2x$
Etat final	x_f	$n_{01} - 2x_f$	$n_{02} - x_f$	x_f	$2x_f$

2- Les couples I_2 / I^- et $S_2O_8^{\ 2-} / SO_4^{\ 2-}$

3- a- $x_f = 5 mmol = 5\ \ 10^{-3}\ mol$

b- $n_{01} = C_1V_1 = 0{,}1x0{,}5 = 5\,10^{-2}\ mol$

$n_{02} = C_2V_2 = 0{,}1x\ 0{,}05 = 5\ \ 10^{-3}\ mol$

Si I^- limitant $\Rightarrow n_{01} - 2x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = \dfrac{n_{01}}{2}$

$\Rightarrow x_{\max} = \dfrac{5.10^{-2}}{2} = 2{,}5.10^{-2}\ mol$

Si $S_2O_8^{\ 2-}$ limitant $\Rightarrow\ n_{02} - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 5.10^{-3}\ mol \Rightarrow \boxed{x_{\max} = 5.10^{-3}\ mol}$

c) $x_f = 5\ \ 10^{-3}\ mol = x_{\max} \Rightarrow$ la réaction est totale.

4°) à $t = 10$ mn $x = 3{,}5\ \ \ 10^{-3}\ mol$

$$\left[I^-\right] = \frac{n_{01} - 2x}{v_1 + v_2} = \frac{5.10^{-2} - 2\times 3{,}5\ \ 10^{-3}}{0{,}2} = 0{,}215\ mol.L^{-1}$$

$$\left[S_2O_8^{\ 2-}\right] = \frac{n_{01} - x}{v_1 + v_2} = \frac{5.10^{-3} - 3{,}5\ \ 10^{-3}}{0{,}2} = 7{,}5.10^{-3}\ mol.\ L^{-1}$$

$$\left[I_2\right] = \frac{x}{v_1 + v_2} = \frac{3{,}5\ 10^{-3}}{0{,}2} = 17{,}5\ \ \ 10^{-3}\ mol.\ L^{-1}$$

$$\left[SO_4^{\ 2-}\right] = \frac{2x}{v_1 + v_2} = 3\ 5\ \ 10^{-3}\ \ mol.\ L^{-1}$$

8

1-

	H_2O_2	+ $2I^-$	+ $2H_3O^+$	$\rightarrow I_2$	+ $4H_2O$
$t=0$	n_{02}	n_{01}	$excès$	0	0
t	$(n_{02}-x_f)$	$(n_{01}-x_f)$	$excès$	x	x
t_{final}	$(n_{02}-x_f)$	$(n_{02}-x_f)$	$excès$	x_f	x_f

2- $x = n_{I_2} = [I_2] \times (V_1 + V_2)$

3- On peut suivre l'évaluation de l'avancement x par iodométrie : on dose le diiode formé par le thiosulfate de sodium $\left(Na_2S_2O_3 \rightarrow 2Na^+ + S_2O_3^{\ 2+}\right)$

$S_2O_3^{\ 2-}$ Va réduire I_2 selon :

$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + I^-$$

4-
$$n_{01} = C_1 \,.\, V_1 = 4{,}64\ \ 10^{-3}\,mol$$
$$n_{02} = C_2 \,.\, V_2 = 4\ 10^{-3}\ mol$$

Si $\frac{n_{H_2O_2}}{1} = \frac{n_{(I^-)}}{2} \Rightarrow$ mélange dans des propositions stœchiométriques.

Si $\frac{n_{H_2O_2}}{1} > \frac{n_{(I^-)}}{2} \Rightarrow H_2O_2$ est en excès, I^- est limitant.

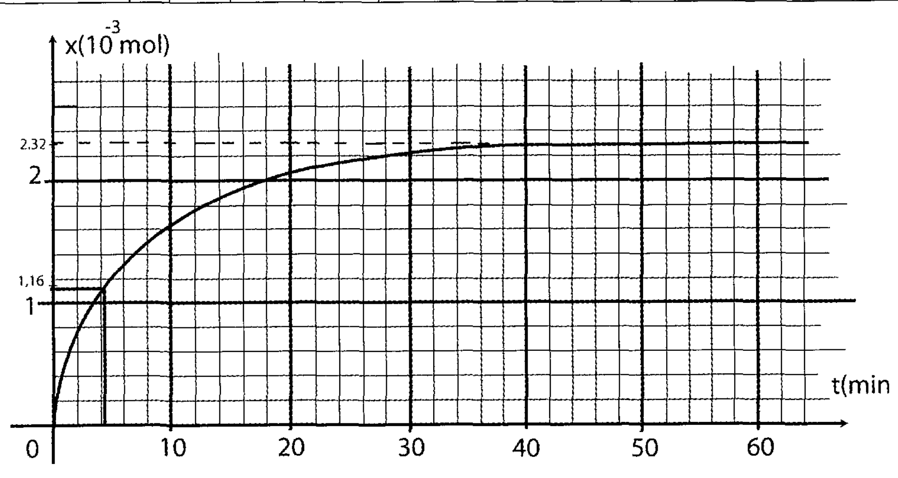
Si $\frac{n_{H_2O_2}}{1} < \frac{n_{(I^-)}}{2} \Rightarrow H_2O_2$ est limitant, I^- est en excès.

On a $\frac{n_{(I^-)}}{2} = \frac{4{,}64\ 10^3}{2} = \frac{2{,}32\ \ 10^{-3}}{2} < \frac{n_{H_2O_2}}{1} = 4.10^{-3}\,mol$

$\Rightarrow \{H_2\,O_2\,est\,en\,excès$

5) a)

$t(\min)$	0	1	2	4	6	8	12	20	30	40	60	80
$x(10^{-3}\,mol)$	0	0,3	0,56	0,98	1,24	14,6	1,76	2,06	2,2	2,28	2,32	2,32



b- $x_f = 2,32\,10^{-3}\,mol$

$$n_{(r)_{final}} = n_{01} - 2x_f = 4,64\,10^{-3} - 2 \times 2,32\,10^{-3} = 0$$

$\Rightarrow I^-$: le réactif limitant disparaît totalement à la fin de la réaction $\Rightarrow$la réaction est total.

Autrement : $x_f = 2,32\ 10^{-3}\ mol$

$x_{max} = 2,32\,10^{-3}\ mol$

$x_f = x_{max} \Rightarrow$ la réaction est totale

c- $$[H_2O_2]_t = \frac{n_{(H_2O_2)_t}}{V_1+V_2} = \frac{n_{02}-x}{V_1+V_2} = \frac{n_{02}}{V_1+V_2} - \frac{x}{V_1+V_2}$$

$t = 20\min$

$x = 2,06\ 10^{-3}\ mol$

$$[H_2O_2]_t = \frac{4.10^{-3}}{0,2} - \frac{2,06.\,10^{-3}}{0,2} = 9,70\ 10^{-3} mol.\,L^{-1}$$

$$[I^-]_t + \frac{n_{01}-2x}{V_1+V_2} = \frac{n_{01}}{V_1+V_2} - 2\frac{x}{V_1+V_2}$$

$$= \frac{4,64.10^{-3}}{0,2} - \frac{2x2,06.10^{-3}}{0,2} = 2,6\ 10^{-3} mol.L^{-1}$$

d) Graphiquement :

$$t = t_{1/2} \Rightarrow x = \frac{x_f}{2} = \frac{2,32.\ 10^{-3}}{2} = 1,16\ .10^{-3}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} \simeq 4,5 \min$$

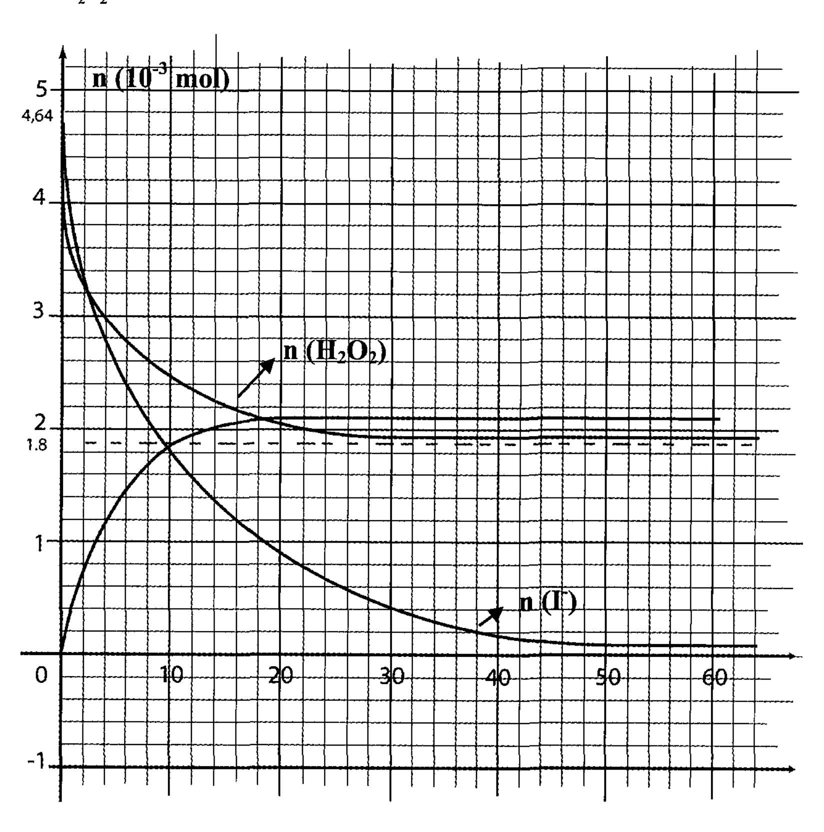
e) $t = 20$ min $\quad x = 2,06\ \ 10^{-3}\ mol$

Composition : $n_{I_2} = x = 2,06\ \ 10^{-3} mol$

$$n_{H_2O_2} = 4x = 8,24\,10^{-3}\ \ mol$$

$$n_r = n_{01} - 2x = 4,64\ \ 10^{-3} - 2x2,06\,10^{-3} = 5,2\ \ 10^{-4}\ \ mol$$

$$n_{H_2O_2} = n_{02} - x = 4\,10^{-3} - 2,06\ \ 10^{-3} = 1,94\,10^{-3}\,mol$$



$n_{(H_2O_2)} = f(t)$

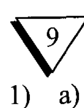
$n_{02} = 4.10^{-3}\, mol$

$n_{(H_2O_2)_f} = 4.10^{-3} - x_f = 4.10^{-3} = 1{,}68.\ 10^{-3}\ mol$

$n_{(I^-)} = g(t)$

$n_{01} = 4{,}64.10^{-3}\, mol$

$n_{(H_2O_2)f} = 4{,}64\ .10^{-3} - 2 \times 2{,}32\ .10^{-3} = 0\ mol$



1) a)

Equation de	la réaction	$2H_3O^+ \ + \ Zn \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$				
Etat du système	avancement	quantité de matière en mol				
$t=0$	0	n_{01}	n_{02}	0	0	0
t	x	$n_{01} - 2x$	$n_{02} - x$	x	x	$2x$
t_f	x_f	$n_{01} - 2x_f$	$n_{02} - x_f$	x_f	x_f	$2x_f$

b- $n_{01(H_3O^+)} = C_a\ .V = 2.\ 10^{-2}\ mol$

$$n_{02(Zn)} = \frac{m}{M_{Zn}} = \frac{2{,}3}{63{,}5} = 3{,}52\ .10^{-2}\ mol$$

$$\frac{n_{Zn}}{1} = 3{,}52\ 10^{-2} > \frac{n_{H_3O^+}}{2} = 10^{-2}\ mol$$

$\Rightarrow H_3O^+$ est limitant

c- $\left[Zn^{2+}\right] = \dfrac{n_{Zn^{2+}}}{V} = \dfrac{x}{V}$

2- a- $t_{1/2} \Rightarrow x = \dfrac{x_f}{2} \Rightarrow t_{1/2} = 3{,}5\min$

b-

Composition :

$$n_{H_2} = n_{Zn^{2+}} = \frac{x_f}{2} = \frac{\left[Zn^{2+}\right]_f .V}{2} = 5\ 10^{-3}\ mol$$

H_2O en excès

$$n_{\left(H_3O^+\right)} = n_{01} - 2x = 2.\ 10^{-2} - 2x0{,}5.\ 10^{-2} = 10^{-2}\ mol$$

$$n_{Zn} = 3{,}52.10^{-2} - 0{,}5.10^{-2} = 3{,}02.10^{-2}\ mol$$

c- non car à $t = t_{1/2}; x = 0{,}75\ .10^{-2}\ mol$

$$\Rightarrow n_{\left(H_2O^+\right)} = n_{01} - 2x = 2.10^{-2} - 2x0{,}75.10^{-2} = 0{,}5.10^{-2}\ mol \neq 0$$

$\Leftrightarrow$ Le réactif limitant ne disparaît pas totalement à cet instant $\Rightarrow$ la réaction n'est pas achevée.

Equilibre chimique –loi d'action de masse

❖ **Définitions** :

➢ **Un système est dit en état d'équilibre chimique, si en dehors de toute intervention du milieu extérieur, les réactifs et les produits de la réaction coexistent dans le système et leurs quantités de matière ne changent pas.**

➢ Une estérification est une réaction entre un alcool et un acide. Elle conduit à un ester et de l'eau

$$\underset{\text{Acide}}{RCOOH} + \underset{\text{Alcool}}{R'OH} \rightleftharpoons \underset{\text{Ester}}{RCOOR'} + \underset{\text{Eau}}{H_2O}$$

C'est une réaction lente, limitée et athermique.

➢ Une hydrolyse est une réaction entre un ester et de l'eau. Elle conduit à un acide et un alcool

$$\underset{\text{Ester}}{RCOOR'} + \underset{\text{Eau}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Acide}}{RCOOH} + \underset{\text{Alcool}}{R'OH}$$

C'est une réaction lente , limitée et athermique .

❖ **Equilibre estérification - hydrolyse** :

➢ L'estérification et l'hydrolyse sont deux transformations chimiques l'une inverse de l'autre et elles se produisent simultanément et aboutissent à un état d'équilibre chimique qui est un équilibre dynamique.

➢ Fonction π des concentrations relative à l'estérification

Soit la réaction Acide + Alcool $\rightleftharpoons$ Ester + Eau

$$\pi_{est.}(t) = \frac{[ester]_t.[eau]_t}{[acide]_t.[alcool]_t} .$$

➢ A l'équilibre dynamique, la fonction π prend une valeur constante notée $\mathbf{K_{est.}}$(ou $\pi_{éq.dyn}$) appelée **constante d'équilibre** relative à l'estérification.

$$K_{est.} = \pi_{éq.dyn.} = \frac{[ester]_{éq.}.[eau]_{éq.}}{[acide]_{éq.}.[alcool]_{éq.}}$$

C'est la loi d'action de masse relative à l'estérification

- K ne dépend que de la température sauf pour les réactions athermiques telle que l'estérification et l'hydrolyse
- K ne dépend pas de la composition initiale.

❖ Soit la réaction Ester + Eau $\rightleftharpoons$ Acide + Alcool

➢ On associe la fonction des concentrations notée π et définie par $\pi_{hyd.}(t) = \dfrac{[acide]_t.[alcool]_t}{[ester]_t.[eau]_t}$.

➢ A l'équilibre dynamique, la fonction π prend une valeur constante notée K_{hyd} (ou $\pi_{éq.dyn}$) appelée **constante d'équilibre** relative à l'hydrolyse.

$$K_{hyd.} = \pi_{éq.dyn.} = \frac{[acide]_{éq.}.[alcool]_{éq.}}{[ester]_{éq.}.[eau]_{éq.}}$$

Remarque :

• $K_{est.}.K_{hyd.} = 1 \Rightarrow K_{hyd.} = \dfrac{1}{K_{est.}}$.

• La constante d'équilibre K ne dépend pas, ni de la température (réaction athermique) ni de la composition initiale.

❖ **Conditions d'évolution spontanée :**

➢ **Estérification :**

Soit la réaction d'estérification Acide + Alcool $\rightleftharpoons$ Ester + Eau de constante d'équilibre K.

On considère un mélange contenant initialement $(n_{ac.})_0 = n_1$, $(n_{al.})_0 = n_2$, $(n_{est.})_0 = n_3$ et $(n_{eau})_0 = n_4$.

On calcule alors $(\pi_{est.})_0 = \dfrac{[ester]_0.[eau]_0}{[acide]_0.[alcool]_0} = \dfrac{\frac{n_3}{V}\,\frac{n_4}{V}}{\frac{n_1}{V}\,\frac{n_2}{V}} = \dfrac{n_3.n_4}{n_1.n_2}$

1er cas : $\pi_0 < K \Rightarrow$ la réaction directe est possible spontanément

	Acide +	Alcool	$\rightleftharpoons$	Ester +	Eau	
t = 0	n_1	n_2		n_3	n_4	(mol)
t qqe	$n_1 - x$	$n_2 - x$		$n_3 + x$	$n_4 + x$	(mol)

$(0 < x < \inf(n_1 ; n_2))$

A l'éq. dyn $\pi_{éq.} = K \Rightarrow \dfrac{(n_3 + x).(n_4 + x)}{(n_1 - x).(n_2 - x)} = K \Rightarrow \ldots$

2ème cas : $\pi_0 > K \Rightarrow$ la réaction inverse est possible spontanément

	Acide +	Alcool	$\rightleftharpoons$	Ester +	Eau	
t = 0	n_1	n_2		n_3	n_4	(mol)
t qqe	$n_1 + x$	$n_2 + x$		$n_3 - x$	$n_4 - x$	(mol)

$(0 < x < \inf(n_3 ; n_4))$

A l'éq. dyn. $\pi_{éq.} = K \Rightarrow \dfrac{(n_3 - x).(n_4 - x)}{(n_1 + x).(n_2 + x)} = K \Rightarrow \ldots$

➤ **Hydrolyse:**

Soit la réaction d'hydrolyse Ester + Eau $\rightleftharpoons$ Acide + Alcool de constante d'équilibre K'.

On considère un mélange contenant initialement $(n_{ac.})_0 = n_1$, $(n_{al.})_0 = n_2$, $(n_{est.})_0 = n_3$ et $(n_{eau})_0 = n_4$.

On calcule alors $\pi_0 = \dfrac{[acide]_0.[alcool]_0}{[ester]_0.[eau]_0} = \dfrac{\frac{n_1}{V}\frac{n_2}{V}}{\frac{n_3}{V}\frac{n_4}{V}} = \dfrac{n_1.n_2}{n_3.n_4}$.

1er cas : $\pi_0 < K' \Rightarrow$ la réaction directe est possible spontanément

	Ester	+ Eau	$\rightleftharpoons$	Acide	+ Alcool	
t = 0	n_3	n_4		n_1	n_2	(mol)
t qqe	$n_3 - x$	$n_4 - x$		$n_1 + x$	$n_2 + x$	(mol)

($0 < x < \inf(n_3 ; n_4)$)

A l'éq. dyn. $\pi_{éq.} = K' \Rightarrow \dfrac{(n_1 + x).(n_2 + x)}{(n_3 - x).(n_4 - x)} = K' \Rightarrow \ldots$

2ème cas : $\pi_0 > K' \Rightarrow$ la réaction inverse est possible spontanément

	Ester	+ Eau	$\rightleftharpoons$	Acide	+ Alcool	
t = 0	c	d		n_1	n_2	(mol)
t qqe	$n_3 + x$	$n_4 + x$		$n_1 - x$	$n_2 - x$	(mol)

($0 < x < \inf(n_1 ; n_2)$)

A l'éq. dyn. $\pi_{éq.} = K' \Rightarrow \dfrac{(n_1 - x).(n_2 - x)}{(n_3 + x).(n_4 + x)} = K'$

❖ IV- Loi d'action de masse dans le cas général

En phase liquide, pour toute transformation aboutissant à une température donnée à un équilibre du type :

$$a\,A + b\,B \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} c\,C + d\,D$$

avec a , b , c , et d sont les coefficients stœchiométriques et A, B, C et D forment une seule phase aqueuse

La fonction des concentrations notée π et définie par : $\pi(t) = \dfrac{[C]_t^c.[D]_t^d}{[A]_t^a.[B]_t^b}$

A l'équilibre dynamique, la fonction π prend une valeur constante notée K (ou $\pi_{éq.dyn}$) appelée **constante d'équilibre** qui ne dépend que de la température.

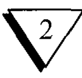
$$\mathbf{K} = \pi_{éq.dyn.} = \frac{[C]_{éq.}^{c} \cdot [D]_{éq.}^{d}}{[A]_{éq.}^{a} \cdot [B]_{éq.}^{b}}$$

- **IV- Conditions d'évolution spontanée :**
- Si $\pi < K$, la réaction directe (1) est possible spontanément.
- Si $\pi > K$, la réaction inverse (2) est possible spontanément.
- Si $\pi = K$, on n'observe ni la réaction directe ni la réaction inverse : la composition du système ne varie plus, on dit que le système a atteint **un état d'équilibre**.

Enoncé



1- On fait réagir 1 mol d'éthanol sur 1 mol d'acide éthanoïque, à l'équilibre il reste 1/3 mol d'acide.
a- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique.
b- Calculer la constante d'équilibre de la réaction.
c- Expliquer les expressions suivantes : *équilibre chimique – *équilibre dynamique
2- On considère les systèmes chimiques suivants :
- (S1) : formé par 1 mol d'éthanol et 2 mol d'acide éthanoïque.
- (S2) : formé par 1 mol d'éthanol, 1 mol d'acide éthanoïque, 3 mol d'éthanoate d'éthyle et 3 mol d'eau.
- (S3) : formé par 1 mol d'éthanol, 2 mol d'acide éthanoïque, 3 mol d'éthanoate d'éthyle et 4 mol d'eau.
a- Dans quel sens évolue spontanément chaque système ?
b- Déterminer la composition de chaque système lorsque l'équilibre dynamique s'établit.



On étudie la réaction d'estérification de l'acide méthanoïque avec le propan-1- ol . Pour cela on mélange 19.2 mL d'acide avec **37,5 mL** d'alcool et on maintient la température du mélange obtenu à une valeur θ constante.

1 – Montrer que le mélange est équimolaire et que le nombre de mole de chacun des deux réactifs est de 0.5 mole.

On donne : * masse volumique du propan-1-ol :800 kg .m^{-3} ; celle de l'acide méthanoïque : 1200 kg.m^{-3} .

*** les masses molaires atomiques : M_C = 12 g.mol^{-1}. M_H =1 g.mol^{-1}. M_O = 16 g.mol^{-1}.**

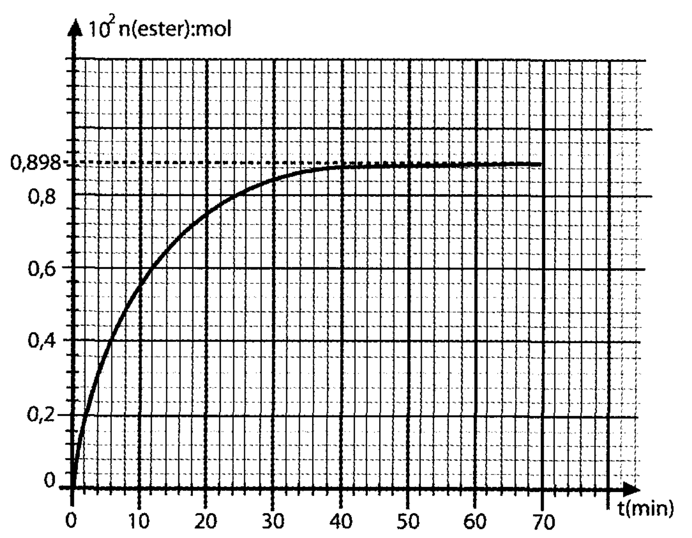
2 - Ecrire l'équation de la réaction d'estérification et donner ses caractères.

3 – On prélève un volume **V = 2 mL** du mélange toutes les **5 minutes** et après refroidissement on dose l'acide restant avec une solution de soude de concentration **C_B = 1 mol.L^{-1}**.
a – Etablir l'expression de la quantité de matière d'acide restant dans le volume **V** à un instant t en fonction de la concentration C_B et du volume V_B de soude versé à l'équivalence.

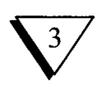
b– Calculer la quantité de matière d'acide n_0 contenu initialement dans le volume

V. c – Déduire l'expression de la quantité de matière d'ester formé dans le volume **V** à un instant t en fonction de n_0, C_B et V_B.

4 – Les différents dosages ont permis de tracer la courbe traduisant la variation du nombre de moles d'ester formé au cours du temps.



a – Donner l'expression de la vitesse instantanée de la réaction à un instant t donné puis calculer sa valeur aux deux instants $t_1 = 10$ min. et $t_2 = 30$ min.
b – Justifier l'évolution de cette vitesse entre les instants t_1 et t_2 .
5 – a- Dresser le tableau d'évolution.
b - Déterminer la composition du mélange à un instant t > 50 min. .
c - Définir et calculer la constante d'équilibre K de la réaction d'estérification étudiée.
d - Exprimer K en fonction du taux d'avancement final



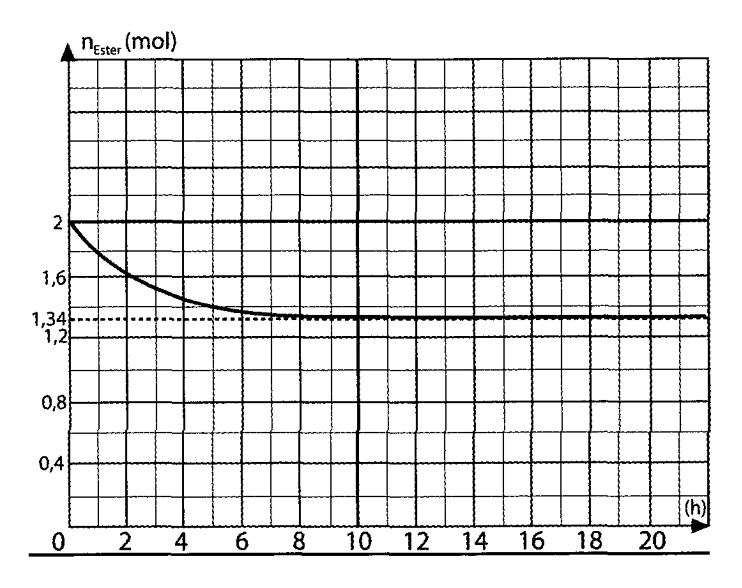
On fait agir à l'origine des temps, une quantité de méthanoate d'éthyle (ester de formule $HCOO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$) de masse m_1 avec une quantité d'eau de masse $\mathbf{m_2}$.
1°/ a- Ecrire l'équation de l'hydrolyse de l'ester. Indiquer deux méthodes permettant d'accélérer cette réaction.

b- préciser les caractères de cette réaction

2°/La courbe de la figure ci dessous représente les variations du nombre de mol d'ester $\mathbf{n_E}$ restant dans le mélange en fonction du temps. Sachant que le mélange initial d'ester et d'eau est équimolaire.
a- Déterminer la composition molaire du mélange initial
b- Calculer m_1 et m_2 .
c- Déterminer la composition du mélange à l'équilibre dynamique

d- Expliquer ce qui se passe à l'échelle microscopique, une fois l'équilibre dynamique est établi.

On donne : C = 12g.mol^{-1} , O = 16g .mol^{-1} ; H =1 g.mol^{-1}





On donne les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : H= 1 ; C = 12 ; O = 16.
On réalise un mélange renfermant **9,2 g** d'acide méthanoïque (**HCOOH**) et **9,2 g** d'éthanol **(C_2H_5 OH)** avec quelques gouttes d'acide sulfurique.

1°) a – Ecrire l'équation de la réaction qui se produit.

b – Montrer que le mélange initial est équimolaire.

2°) -On répartit ce mélange en différents échantillons de volume **V** chacun, qui sont placés à la date **t=0** dans un bain – marie à **100°C**. A différentes dates, on dose l'acide restant dans chaque échantillon par une solution de soude de concentration molaire **C_B = 0,5 mol. L^{-1}**.

a – Dresser le tableau d'évolution de la réaction d'estérification.

b – Exprimer l'avancement **x** de la réaction en fonction de **C_B, V_B et n_0** (n_0 étant le nombre de mole d'acide initial dans le volume **V** d'un échantillon).

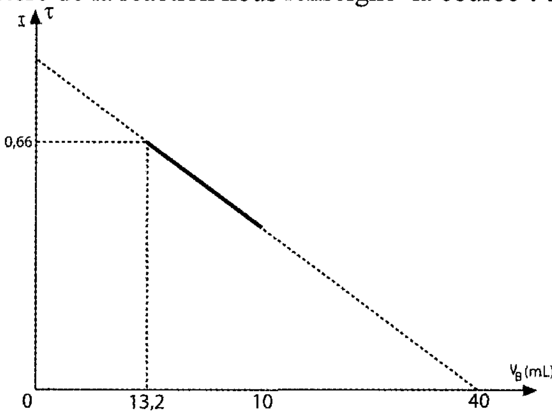
c – Montrer que le taux d'avancement de la réaction à une date t s'écrit :

$$\tau = \frac{n_0 - 0,5\ V_B}{n_0}$$

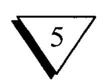
d – La courbe ci-contre représente la variation du taux d'avancement de la réaction en fonction du volume V_B de soude ajouté à l'échantillon.

d_1 : Déduire de la courbe et de la relation de la question (2-c) la valeur de **n_0**.

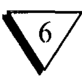
d_2 : Sur quel caractère de la réaction nous renseigne la courbe ? Justifier.



3°) a – Enoncer la loi d'action de masse.
b – Lorsque l'équilibre dynamique est atteint
V_B = 13,2 mL .
Déterminer alors la composition du mélange dans chaque échantillon.
c – En déduire la constante d'équilibre de la réaction.
4 °) A l'équilibre on ajoute dans l'un des tubes 10^{-3} mol acide, 10^{-3} mol d'alcool, 10^{-3} mol eau et 10^{-3} mol d'ester.
a – Montrer que le système n'est plus en équilibre et préciser son sens d'évolution.
b – Déterminer la composition molaire du mélange lorsque de nouveau l'équilibre s'établit.



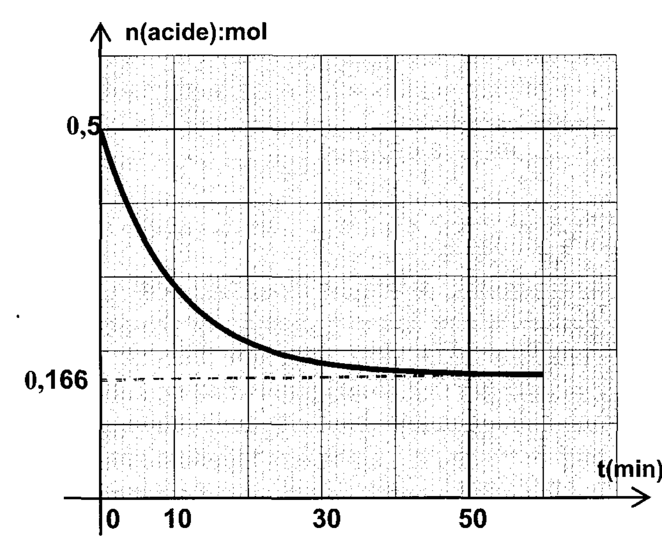
On fait agir 3,7 g d'alcool $C_nH_{2n+1}OH$ sur 2,3 g d'acide méthanoïque HCOOH
On obtient à l'équilibre 3.06 g d'ester.
1/ Déterminer la formule brute de l'alcool sachant que le mélange initial est équimolaire.
2/ Trouver la classe de l'alcool, sa formule semi développée et son nom ; sachant que le rendement de la réaction est 67% si l'alcool est primaire, 60% si l'alcool est secondaire et 5% si l'alcool est tertiaire.
3/ Ecrire en formule semi- développées l'équation de la réaction.
4/ Calculer la constante d'équilibre K.
5/ On ajoute au mélange obtenu à l'équilibre 6.9 g d'acide méthanoïque. On suppose que le volume du milieu réactionnel reste inchangé.
a- Comment évolue le système ?
b- Déterminer la composition du mélange quand l'équilibre s'établit de nouveau.



Données : - Masses molaires atomiques ($g.mol^{-1}$) : H=1 ; C=12 ; O =16.
- Masse volumique du propan-1-ol : ρ = 0,8 $g.cm^{-3}$.

On étudie la cinétique de formation d'un ester à partir **d'acide éthanoïque** et de **propan-1-ol**. On maintient à la température constante θ_1 **=40°C**, sept erlenmeyers numérotés 1,2, 3... 7 contenant chacun un mélange **de 0,5 mol** d'acide éthanoïque et de **0,5 mol** de propan-1-ol. Ces tubes sont tous préparés à l'instant **t=0** et on dose toutes les heures l'acide restant dans le mélange.

1 -a- En utilisant les formules semi développées, écrire l'équation de la réaction d'estérification et nommer l'ester formé.
b- On dispose d'un flacon de propan-1-ol pur. Calculer le volume de cet alcool qu'on doit verser dans chacun des sept erlenmeyers ?
c- Dresser le tableau d'évolution de ce système.
d- Exprimer la quantité de matière d'ester formé dans un erlenmeyer à une date t en fonction de la quantité de matière d'acide restant.
2- Le dosage de l'acide restant se fait avec une solution de soude de concentration **C_B = 5 $mol.L^{-1}$.**
a- A la date **t_1 = 10min**, on dose le contenu de l'erlenmeyer n° 1, le volume de soude utilisé pour atteindre l'équivalence est **V_1 = 56,8 mL** . Calculer le nombre de moles d'ester formé à la date **t_1** considérée.
b- Le titrage des solutions contenues dans les sept erlenmeyers a permis de tracer la courbe ci-dessous:
b_1- Dégager les caractères de l'estérification que l'on peut déduire de la courbe.
b_2 – Calculer le taux d'avancement final de cette réaction et retrouver l'un de ses caractères cité dans la question précédente.



3- a- Exprimer la fonction **π** des concentrations relative à la réaction étudiée. Calculer sa valeur à la date t_1.
b- b_1- Calculer la valeur de cette fonction à la date **t' = 50 min**. Que représente cette valeur pour le système étudié ?
b_2 – Cette valeur sera-t-elle modifiée si on élève.la température à **θ_2 = 100°C** .Justifier.

4- A la date **t'**, on ajoute dans l'un des erlenmeyers restants.
0,2 mol d'eau et 0,03mol d'alcool.
a- Calculer la nouvelle valeur de π.
b- Prévoir dans quel sens le système évolue spontanément
c- Déterminer la composition du mélange au nouvel état d'équilibre.



À température constante, on mélange un volume V_1 = **80mL** d'une solution aqueuse de thiocyanate de potassium($K^+ + SCN^-$) de concentration molaire C_1 = **3.10^{-2} mol.L^{-1}** avec un volume V_2 = **80mL** d'une solution de chlorure de fer III ($Fe^{3+} + 3Cl^-$) de concentration molaire C_2 = **2.10^{-2} mol.L^{-1}** .
Le mélange prend une couleur **rouge sang** dûe à la formation d'ions thiocyanatofer III **$Fe(SCN)^{2+}$**.
L'équation de la réaction chimique qui a lieu :

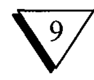
$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)^{2+}$$

1°) a- Déterminer la quantité de matière initiale de chaque réactif.
b- Dresser le tableau d'évolution descriptif
c- Montrer que **Fe^{3+}** est le réactif limitant et déduire X_{max}.
2°) Sachant que l'avancement final de la réaction étudiée vaut **x_f = 1,11 10^{-3}mol,**
a- Calculer le taux d'avancement **τ_f** et en déduire que la réaction est limitée.
b- Calculer la constante d'équilibre **K** relative à la réaction étudiée.
3°) On ajoute au mélange obtenu 20 mL d'une solution de chlorure de fer III 10^{-3}M.
a- Trouver le sens possible spontanément
b- Déterminer la composition du système lorsque l'équilibre s'établit de nouveau
c- Préciser si la couleur rouge sang est plus foncée ou bien moins foncée que précédemment.
Justifier la réponse.



On introduit dans un ballon 12,0 g d'acide éthanoïque, 23,0 g d'éthanol et 5 gouttes d'une solution d'acide sulfurique. On chauffe le mélange pendant 30 minutes. Après cette durée,on refroidit le mélange, puis, on dose les acides présents par une solution de soude de concentration C = 1,5 mol.L^{-1} en présence de phénophtaléine. Pour obtenir l'équivalence, il Faut verser un volume V = 18,7 mL de soude. Un dosage préalable montre que 5 gouttes de la solution d'acide sulfurique sont neutralisées par un volume V_0 = 1,35 mL de soude 1 ,5 M
1- a) Pour quelle raison a-t-on chauffé le mélange réactionnel ?
b) Pour quelle raison a-t-on refroidi le mélange avant de procéder au dosage par la soude?

2-a) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
b) Calculer le taux d'avancement de la réaction à la date t = 30 min.
c) Sachant que le taux d'avancement final de cette réaction vaut 0.87, le système considéré est-il en état d'équilibre à la date t = 30 mm?
3- Déterminer la composition du mélange à la date t = 30 min.



1-Dans une première expérience, on réalise la réaction d'estérification d'un alcool A par un acide carboxylique B dans une série de tubes à essai numérotés de (1) à (10). On introduit dans chaque tube 0,090 mol de A et 0,048 mol de B. A une date t = 0, les tubes à essai sont placés dans un bain marie porté à 80°C.

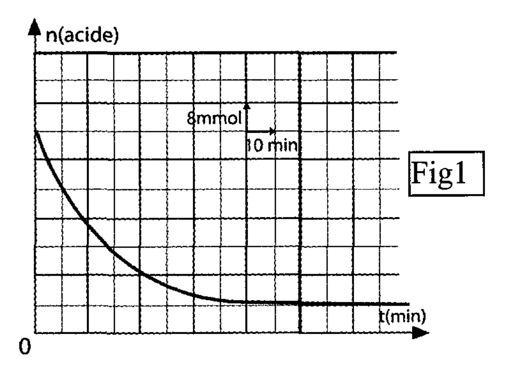
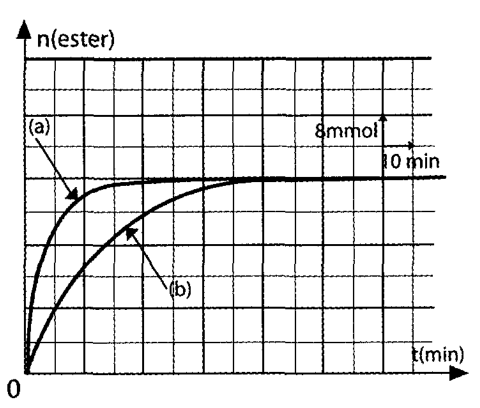


Fig1

A des instants de dates t , chacun des tubes subit l'opération suivante : on retire le tube du bain marie, on le met dans un bain de glace puis on dose l'acide restant par une solution de soude en présence de phénophtaléine. Les dosages effectués à ces différentes dates, ont permis de tracer la courbe de **la figure 1.**

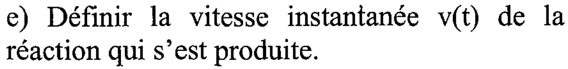
a) Quelle précaution doit-on faire avant de placer les tubes dans le bain marie?
b) Pourquoi a-t-on trempé les tubes à essai dans un bain d'eau glacée avant de commencer le dosage ?



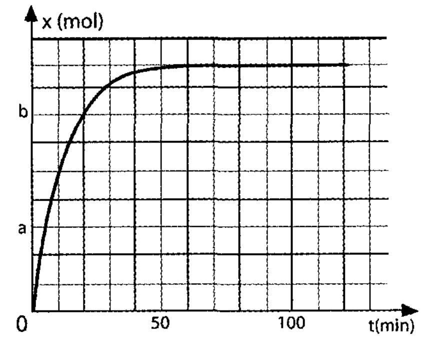
c) Montrer que le graphe tracé met en évidence deux caractères de cette réaction qu'on citera.

Fig2

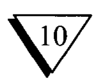
d) Déterminer la composition du mélange réactionnel à l'équilibre dynamique.



e) Définir la vitesse instantanée v(t) de la réaction qui s'est produite.
Calculer sa valeur à l'instant de date t = 20 min. 2-On réalise une deuxième expérience dans les mêmes conditions initiales que précédemment mais à une température inférieure à 80°C. Les graphes n(ester) formé = f(t) correspondants aux deux expériences sont



reproduits sur **la figure 2.** Identifier la courbe correspondant à chaque expérience.



A l'origine des dates **(t = 0),** on mélange trois moles d'éthanol **CH_3CH_2-OH** et deux moles d'acide éthanoïque CH_3CO_2H en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur. A chaque instant, on détermine la quantité de matière d'acide éthanoïque restant dans le mélange. On trace ensuite la courbe qui donne la variation de l'avancement de la réaction au cours du temps (voir figure 3).

1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.

2/ Préciser les caractères de cette réaction.

3/ Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction sachant que tous les constituants sont dans une même phase.

Fig3

4/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.

5/ Déterminer la composition du mélange à l'équilibre chimique sachant que la constante d'équilibre est égale à 4.

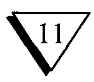
6/ Préciser les valeurs de a et b.

7/ Calculer le taux d'avancement final de cette réaction à l'équilibre chimique. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?

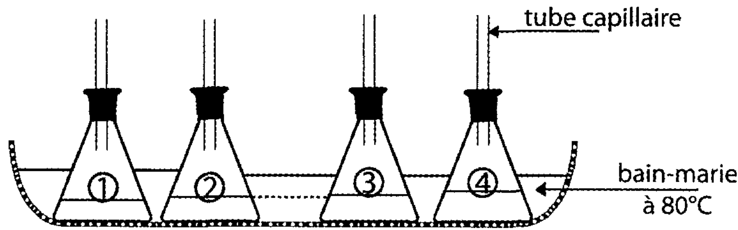
8/On considère un système contenant à l'état initial **0,06 mol** d'éthanol, 4,06 mol d'acide éthanoïque, 0,95 mol de l'ester correspondant et 1,45 mol d'eau.

a) Quelle est la réaction possible spontanément dans ce système?

b) Donner la nouvelle composition du système à l'équilibre dynamique.



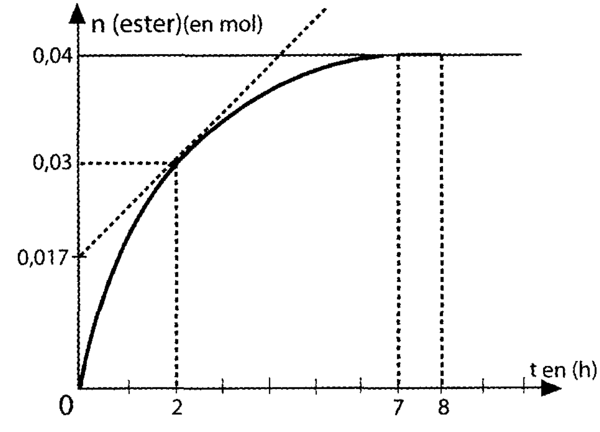
A la date t = 0, neufs erlenmeyers, contenant chacun 0,06 mol de butan-1-ol $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2OH$ et 0,06 mol d'acide éthanoïque CH_3COOH et surmontés chacun d'un tube capillaire , sont placés dans un bain-marie maintenu à une température constante et égale à 80°C selon le schéma de la figure-1 .



La réaction qui se produit a pour équation :

$$CH_3COOH + CH_3–CH_2–CH_2–CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COO–CH_2–CH_2–CH_3 + H_2O$$

A chaque heure, on retire un erlenmeyer du bain-marie dans l'ordre de 1 à 8. On ajoute de l'eau glacée pour bloquer l'évolution de la réaction, puis on dose la quantité d'acide restant avec une solution de soude.



Ceci permet de tracer la courbe de variation du nombre de moles d'ester formé au cours du temps n(ester) = f(t) représentée sur la figure-2.

1°) A la température du milieu réactionnel, il se forme des vapeurs qui peuvent créer une surpression à l'intérieur de l'erlenmeyer.

C'est pour cette raison qu'on ne le bouche pas et on le surmonte d'un tube capillaire dont l'un des rôles est de laisser le mélange réactionnel au contact de l'air libre afin d'éviter tout risque d'expérimentation.

Le second rôle du tube capillaire est-il :

- de condenser les vapeurs d'ester formées et d'empêcher que l'un des constituants du mélange réactionnel ne s'échappe ?
- ou de rendre la réaction totale ?

2°) Définir la vitesse de la réaction et déterminer sa valeur à l'instant de date t_1 = 2h.

3°) a) Comparer la composition du mélange réactionnel aux instants de dates t_7 = 7h et t_8 = 8h.

Sachant que la réaction d'estérification est lente, limitée et athermique, laquelle ou lesquelles parmi ces trois caractéristiques sont confirmées par cette comparaison ? Justifier votre réponse.

b) En déduire que la constante d'équilibre à 80°C associée à la réaction d'estérification étudiée est K = 4.

Préciser, en le justifiant, si à 20°C la valeur de K serait supérieure, égale ou inférieure à 4.

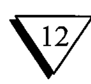
4°) L'erlenmeyer n°2 - bis est retiré du bain-marie à l'instant de date t_1 = 2h sans ajout d'eau glacée.

Il contient 0,03 mol d'acide; 0,03 mol d'alcool, 0,03 mol d'ester et 0,03 mol d'eau .

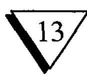
a) Pour que les quantités d'alcool , d'acide et d'ester restent inchangées et égales respectivement à 0,03 mol à partir de la date t_1 = 2h, préciser, en le justifiant, si à cette date l'on doit :

- ajouter un volume d'eau portée à 80°C.
- ou extraire , par un moyen approprié , une partie de l'eau formée au cours de la réaction d'estérification .

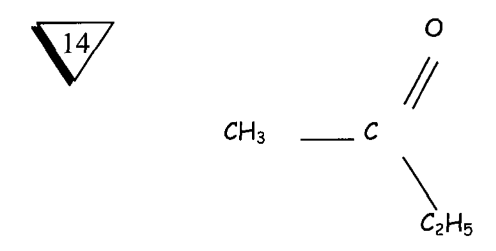
b) Déterminer alors le volume d'eau qu'il faudrait ajouter ou extraire de l'erlenmeyer n°2- bis instantanément à la date $t_1 = 2h$.
On donne : masse volumique de l'eau = $1 g.cm^{-3}$; masse molaire moléculaire de l'eau = $18 g.mol^{-1}$.



1°) a) On mélange deux moles de butan-1-ol et trois moles d'acide éthanoïque. Le nombre de moles d'ester obtenu à l'équilibre est 1,57. En déduire la constante d'équilibre.
b) Que deviendra la composition du mélange final à l'équilibre si on part d'un mélange initial mole à mole ?
2°) On mélange une mole de butan-1-ol avec deux moles d'acide éthanoïque.
Au bout d'un temps t_1, la somme des nombres de moles de l'alcool et de l'acide existant en solution est 1,50 mol.
a) Déterminer la composition molaire du mélange à l'instant t_1.
b) Cette composition obtenue à l'instant t_1 subira-t-elle un changement ? Si oui préciser, en le justifiant dans quel sens.



On prépare comme suit deux mélanges que l'on place dans deux ampoules A et B.
– L'ampoule A contient : 0,30 mole d'un acide carboxylique et 0,30 mole d'un monoalcool R-OH.
– L'ampoule B contient : 0,60 mole de la même acide et 0,30 mole du même alcool.
On scelle les ampoules et on les place dans une étuve à 800° C pendant un temps qui permet d'atteindre les états d'équilibre dans les deux ampoules.
① Si la réaction d'estérification était totale, combien obtiendrait-on de moles d'ester dans chacune des deux ampoules ?
② En est-il réellement ainsi ? Justifier la réponse.
③ Dans quelle ampoule devrait-on avoir le plus d'ester ?
④ On dose à l'aide d'une solution de soude l'acide restant dans chacune des ampoules A et B.
Le nombre de moles d'acide trouvé est respectivement $n_A = 0,10$ mol et $n_B = 0,34$ mol.
Quelle est la composition du mélange avant le dosage dans chaque ampoule ? En déduire la limite d'estérification dans chaque cas en pourcentage d'alcool estérifié.



On dissout une mole d'éthanoate d'éthyle dans une fiole jaugée d'un litre en ajoutant de l'eau pure jusqu'au trait de jauge.

1°) Expliquer pourquoi , au cours de cette préparation , la fiole doit être maintenue dans un bain d'eau glacée .

2°) A une date t = 0, la fiole contenant le mélange réactionnel est placée dans un bain-marie porté à 60°C.

a) Ecrire l'équation de la réaction chimique relative à l'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle.

b) A différentes dates t , on prélève à chaque fois 10 mL du contenu de la fiole dans un tube à essai que l'on place dans un bain d'eau glacée . On dose ensuite l'acide formé avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_b en présence de phénophtaléine.

Ecrire l'équation de la réaction chimique qui a lieu au cours de ce dosage.

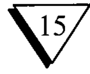
3°) A partir d'une date t_1, tous les prélèvements effectués et dosés ont montré que la quantité d'acide formée reste inchangée.

a) Donner l'expression de la vitesse instantanée v(t) de la réaction d'hydrolyse à un instant quelconque t en fonction du nombre de mole d'éthanoate d'éthyle n(t) n'ayant pas encore été hydrolysé à cet instant .

b) Calculer sa valeur à un instant $t > t_1$.

4°) a) Citer deux méthodes permettant d'atteindre cette valeur de la vitesse v(t) à une date $t < t_1$.

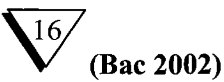
b) Préciser, en le justifiant, si pour chaque méthode la quantité d'acide formée augmente, diminue ou reste constante.



On se propose d'étudier la cinétique chimique de la réaction d'estérification entre $1,5.10^{-2}$ mol d'acide éthanoïque pur et $1,5.10^{-2}$ mol de d'éthanol pur à une certaine température. A l'aide d'un protocole expérimental approprié , on détermine la quantité d'ester formé n_{ester} à des instants différents . Ceci permet de tracer la courbe d'estérification portée sur la figure ci-dessous.

nester (mol)
10^{-2}
C
A
t (min)
0 10 20 30 40 50 60 70

1°) Ecrire l'équation de cette réaction d'estérification. Quelles sont ses caractéristiques ?
2°) Citer deux moyens permettant d'augmenter la vitesse de cette réaction.
3°) a) Utiliser la courbe d'estérification portée sur la figure ci-dessus pour déterminer les valeurs des vitesses de la réaction aux instants t_1 = 10 min et t_2 = 20 min.
b) Déduire de quelle manière évolue cette vitesse au cours du temps ? Préciser la cause qui conduit à ce type d'évolution.
4°) Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction d'estérification.



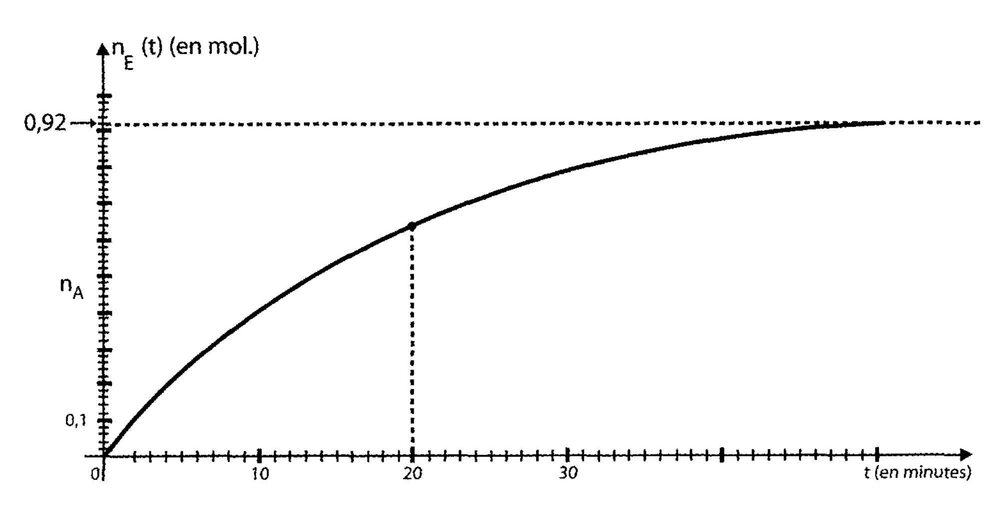
(Bac 2002)

On étudie la cinétique de la réaction d'estérification du méthanol de formule semi-développée

$CH_3 - OH$ par l'acide éthanoïque $CH_3 - C(=O) - OH$

Pour cela, on dispose de 11 tubes à essai, et on réalise dans chacun de ces tubes, à l'instant t = 0, un mélange contenant n_0 mole d'acide éthanoïque et n_0 mole de butan– 1–ol auxquelles on ajoute deux gouttes d'acide sulfurique concentré. On place immédiatement les tubes dans un bain-marie maintenu à une température de 60°C . Toutes les cinq minutes, on verse de l'eau glacée dans

l'un des tubes et on dose l'acide restant à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue. Ceci permet de tracer la courbe donnant les variations du nombre de moles d'ester formé $n_E(t)$ en fonction de t et correspondant à la figure ci-dessous.



1°) Quels sont les effets des actes suivants :
- l'utilisation de l'acide sulfurique concentré ?
- l'ajout d'eau glacée avant le dosage ?

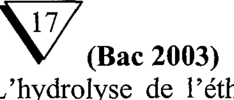
2°) Lorsque l'équilibre dynamique est atteint, la quantité d'alcool estérifié est $\left(\frac{2}{3}n_0\right)$ mole.

A partir de la courbe n_E (t), déduire la valeur de n_0 et celle de la constante d'équilibre K.

3°) Définir la vitesse de la réaction. Déterminer sa valeur en $t_1 = 20$ minutes.

4°) L'expérience précédente est refaite dans les mêmes conditions expérimentales, mais à 80° C.

Tracer approximativement la nouvelle allure de la courbe n_E (t) sur le même graphique de la figure



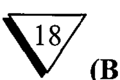
(Bac 2003)

L'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle donne de l'acide éthanoïque et l'éthanol, selon l'équation :

$$CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3-C(=O)-OH + CH_3-CH_2-OH$$

1°) Donner deux caractéristiques de cette réaction.

2°) A l'instant t = 0s, on réalise un mélange formé de 0,24 mole d'éthanoate d'éthyle et de 0,60 mole d'eau que l'on maintient à une température constante et égale à 70°C.
L'équilibre chimique est atteint au bout d'une durée t_0.
Déterminer la composition du mélange obtenu au bout de la durée t_0 sachant que la constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse considérée est K = 0,25 .
3°) Citer, en justifiant votre choix, deux procédés expérimentaux permettant d'atteindre le même état d'équilibre précédent au bout d'une durée t_1 inférieure à t_0.



(Bac 2006)

On prépare un mélange équimolaire d'un alcool(A) et d'un acide (B) .
De la préparation réalisée, on prélève 5 volumes égaux contenant chacun n_0 =0,05 mol de (A) et n_0 =0,05 mol de (B) et on les verse dans des tubes à essais numérotés de 1 à 5. On ajoute au contenu de chacun des tubes quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On munit chaque tube d'un réfrigérant (tube effilé) et on les plonge tous, à l'instant t = 0, dans un bain marie bouillant.
A des dates successives t, on sort un des tubes chauffés, numérotés de 1 à 4 , et on verse immédiatement son contenu dans un erlenmeyer de 50 mL contenant initialement 10 mL d'eau glacée .
On dose, à chaque fois, l'acide restant dans chacun des tubes, par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration molaire C = 2 $mol.L^{-1}$
On obtient les résultats consignés dans le tableau ci-contre, dans lequel on désigne par V le volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

Tube n°	1	2	3	4
t (min)	20	50	80	90
V (mL)	16,5	11,5	10	10

1°) a) En supposant que la quantité d'acide sulfurique ajoutée est négligeable devant celle de l'acide organique , montrer que le nombre n_E de moles d'ester formées jusqu'à la date t s'écrit :

$$n_E = n_0 - C.V.$$

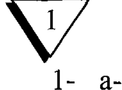
b) ◈ Déterminer les valeurs de n_E obtenues respectivement aux dates 20 min, 50 min, 80 min et 90 min.

◈ Parmi les valeurs trouvées, préciser celles qui correspondent à l'équilibre. Justifier la réponse.

2°) Déterminer la constante d'équilibre K de cette réaction d'estérification.

3°) A l'instant t = 100 min , on ajoute une quantité d'eau , prise à le température du mélange réactionnel , au contenu du tube n°5 . Préciser en le justifiant, le sens dans lequel va évoluer le système.

Corrigé



1- a-

Equation de la réaction		$CH_3COOH + CH_3{-}CH_2{-}OH \rightleftarrows CH_3{-}C(=O){-}O{-}C_2H_5 + H_2O$			
Etat du système	Avancement x (mol)	n_{acide}	n_{alcool}	n_{ester}	n_{eau}
initial	0	1 mol	1 mol	0	0
intermédiaire	x	$1 - x$	$1 - x$	x	x
final	x_f	$1 - x_f = \frac{1}{3}$	$1 - x_f$	x_f	x_f

b- $n_{(acide)final} = 1 - x_f = \frac{1}{3} \Rightarrow \boxed{x_f = \frac{2}{3} \text{ mol}}$

$$K = \Pi_{éq} = \frac{[ester]_{éq}[eau]_{éq}}{[acide]_{éq}[alcool]_{éq}} = \frac{\frac{x_f}{V}.\frac{x_f}{V}}{\frac{1-x_f}{V}.\frac{1-x_f}{V}}$$

$$K = \frac{x_f^2}{(1-x_f)^2} = \frac{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}} = 4$$

$\boxed{K = 4}$

c- * Equilibre chimique

Un système chimique est en état d'équilibre lorsque sa composition demeure constante au cours du temps et les produits et les réactifs coexistent.

* Equilibre dynamique :

L'équilibre chimique est dit dynamique lorsqu'à l'échelle microscopique les deux réactions inverses continuent à se produire avec deux vitesses égales pour que leurs effets se composent.

- a- Pour prévoir le sens possible spontanément il faut calculer la valeur de la fonction π des concentrations et la comparer à celle de K.

$$\Pi = \frac{[ester][eau]}{[acide][alcool]} = \frac{\frac{n_{ester}}{V} \times \frac{n_{eau}}{V}}{\frac{n_{alcool}}{V} \times \frac{n_{acide}}{V}}$$

$$= \frac{n_{ester} \times n_{eau}}{n_{alcool} \times n_{acide}}$$

• Pour le système (S_1) :
$n_{alcool} = 1$ mol ; $n_{acide} = 2$ mol ; $n_{ester} = n_{eau} = 0$

$$\Rightarrow \Pi_1 = \frac{0 \times 0}{2 \times 1} = 0$$

$\Pi_1 < K$ => le système (S_1) évolue dans le sens direct : sens de l'estérification.

• Pour le système (S_2)
$n_{alcool} = 1$ mol ; $n_{acide} = 2$ mol
$n_{ester} = n_{eau} = 3$ mol

$\Rightarrow \Pi_2 = \frac{3 \times 3}{2 \times 1} = 9 > K$ => le système (S_2) évolue dans le sens inverse : sens de l'hydrolyse.

• Pour le système (S_3)

$\Pi_3 = \frac{3 \times 4}{2 \times 1} = 6 > K$ => (S_1) évolue dans le sens direct : sens de l'hydrolyse.

b- Composition du mélange lorsque l'équilibre dynamique s'établit

• Pour le système (S_1)

Ethanol +	acide éthanoïque	$\rightleftarrows$	éthanoate d'éthyle +	eau
t = 0 : 1	2		0	0
$t_{éq}$: $(1 - x_f)$	$(2 - x_f)$		x_f	x_f

$$K = \frac{[ester]_{éq}[eau]_{éq}}{[alcool]_{éq}[acide]_{éq}} = \frac{x_f^2}{(1-x_f)(2-x_f)} = 4$$

$\Rightarrow x_f^2 = 4\,(1 - x_f)\,(2 - x_f)$
$\Rightarrow 3\,x_f^2 - 12\,x_f + 8 = 0$

$$\Rightarrow \begin{cases} x_{1f} = 0,845 \text{ mol} \\ x_{2f} = 3,15 \text{ mol} \end{cases}$$

et puisque $n_{(éthal)f} > 0$ et $n_{(acide)} > 0$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} 1 - x_f > 0 \\ 2 - x_f > 0 \end{cases}$$

$\Rightarrow x_f < 1$ et $x_f < 2$ => $x_f = 0,845$ mol

Composition du système $\begin{cases} n_{ester} = n_{eau} = 0,845 \text{ mol} \\ n_{acide} = 2 - x_f = 1,155 \text{ mol} \\ n_{alcool} = 1 - x_f = 0,155 \text{ mol} \end{cases}$

• Pour le système (S_2)

	acide +	alcool	$\underset{(-1)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}}$	ester	+ eau
t = 0	1	1		3	3
$t_{éq}$	$(1 + x_f)$	$(1 + x_f)$		$(3 - x_f)$	$(3 - x_f)$

A l'équilibre dynamique

$$K = \frac{(3 - x_f)^2}{(1 + x_f)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{(3 - x_f)}{(1 + x_f)} = \sqrt{K} \text{ ; car } x_f < 3$$

$$\Leftrightarrow \frac{3 - x_f}{1 + x_f} = 2 \Rightarrow 3 - x_f = (1 + x_f) \times 2$$

$$\Rightarrow x_f = \frac{1}{3} \text{ mol}$$

Composition du système

$$\begin{cases} n_{ester} = n_{eau} = 3 - x_f = \frac{4}{3} \text{ mol} \\ n_{acide} = n_{alcool} = 1 + x_f = \frac{8}{3} \text{ mol} \end{cases}$$

- Pour le système (S_3)

	acide +	alcool ⇄	ester	+ eau
$t = 0$	2	1	3	4
$t_{éq}$	$(2 + x_f$	$(1 + x_f)$	$(3 - x_f)$	$(4 - x_f)$

A l'équilibre dynamique

$$K = \frac{(4 - x_f) x (3 - x_f)}{(1 + x_f) \text{ x } (2 + x_f)} = 4$$

$\Rightarrow (3 - x_f)(4 - x_f) = 4 (2 + x_f)(1 + x_f)$

$\Rightarrow 3x^2 + 19x - 4 = 0$

$\Delta = b^2 - 4ac = 19^2 + 4x4x3 = 40$

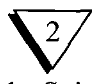
$\sqrt{\Delta} = 20,22$

$\Rightarrow x_f' = \frac{-19-20,22}{6} < 0$ à rejeter

$x_f = \frac{-19-20,22}{6} = 0,203$ mol

Composition du système

$$\begin{cases} n_{ester} = 3 - 0,203 = 2,797 \text{ mol} \\ n_{eau} = 4 - 0,203 = 3,797 \text{ mol} \\ n_{alcool} = 2 + 0,203 = 2,203 \text{ mol} \\ n_{acide} = 1 + 0,203 = 1,203 \text{ mol} \end{cases}$$



1- Soit $n_{0(acide)}$ = le nombre de mole initiale d'acide

- $n_{0(acide)} = \frac{m_{acide}}{M_{acide}} = \frac{\rho_{acide} \times V_{acide}}{M_{acide}}$

M_{acide} = masse molaire de l'acide méthanoïque

$= M_{(CH_2O_2)} = M_C + 2M_O + 2M_H$

$= 12 + 2x16 + 2 = 46\ g.mol^{-1}$

$$n_{0(acide)} = \frac{1200 \times 19,2\ .10^{-6}}{46\ .10^{-3}} = 0,5\ mol$$

- $n_{0(alcool)} = \frac{m_{alcool}}{M_{alcool}} = \frac{\rho_{alcool} \times V_{alcool}}{M_{alcool}}$

$M_{(propanol)} = M_{(C_3H_8O)} = 3M_C + 8M_H + M_O$

$= 3x12 + 8 + 16$

$= 60\ g.mol^{-1}$

- $$n_{0(alcool)} = \frac{800 \times 37,5\ .10^{-6}}{60\ .10^{-3}} = 0,5\ mol$$

2-

$$H{-}C(=O){-}OH + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \rightleftharpoons H{-}C(=O){-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O$$

Acide méthanoïque — propa-1-ol — méthanoate de propyle

- Caractères de l'estérification

La réaction d'estérification est :

- Lente
- Limitée
- Athermique

3- a- Acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau

	Acide	alcool	ester	eau
t = 0	n_0	n_0	0	0
t	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x

n_0 = le nombre de mole dans le volume V = 2mL

$n_0 - x$ = le nombre de mole d'acide restant dans V = 2mL à l'instant t.

A l'équivalence $n_{acide\ restant} = n_{soude\ ajoutée}$

$n_{acide\ restant} = C_BV_B$ avec V_B : volume de soude ajoutée à l'équivalence.

b- Le volume total du mélange contient 0,5 mol d'acide

$V_{total} = V_{acide} + V_{alcool} = 19,2 + 37,5 = 56,7$ ml

Le volume V = 2ml contient n_0

$$n_0 = \frac{V \times 0,5}{V_{total}} = \frac{2}{56,7} \times 0,5 = 1,764\ 10^{-2} mol$$

c- $n_0 - x = C_BV_B$

=> $x = \boxed{n_{ester} = n_0 - C_BV_B}$

4- a- $v = \dfrac{dx}{dt}$ x = l'avancement de la réaction

et x = le nombre mole d'ester formé.

x ⟶ mol

v ⟶ $mol.min^{-1}$

- La valeur de la vitesse est égale à la valeur de la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse la date t considérée.
- A t = 10 min

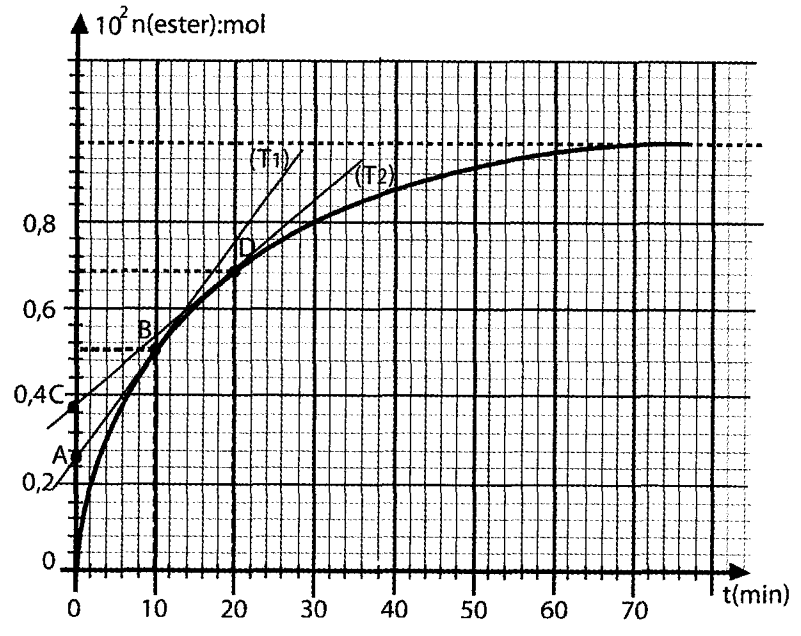
  v_1 = la valeur de la pente de la tangente (T_1).

  $$= \frac{n_B - n_A}{t_B - t_A} = \frac{0{,}9.10^{-2} - 0{,}55\ .10^{-2}}{10 - 0} = 3{,}5\ .10^{-4}\ mol.min^{-1}$$

- A t = 20 min

  v_2 = la valeur de la pente de la tangente (T_2).

  $$= \frac{n_D - n_C}{t_D - t_C} = \frac{(1{,}1 - 0{,}95)\ .10^{-2}}{20 - 0} = 7{,}5\ .10^{-5}\ mol.min^{-1}$$



b- $t_2 > t_1$ et $v_2 < v_1$

La vitesse de la réaction diminue au cours du temps.

Cette diminution est due à la diminution de la concentration des réactifs.

5- a-

Equation de la réaction		Alcool + Acide ⇄ ester + eau			
Etat du système	Avancement x (mol)	n_{acide}	n_{alcool}	n_{ester}	n_{eau}

t = 0	0	0,5	0,5	0	0
t	x	0,5 – x	0,5 – x	x	x
t_f	x_f	$0,5 - x_f$	$0,5 - x_f$	x_f	x_f

Avec $x_f = 1,176\ 10^{-2}$ mol ; (d'après la courbe) dans le volume V = 2mL
x_f = dans le mélange de volume $V_{total} = 56,7$ mL

$$x_f = \frac{1,176 .10^{-2}}{5} \text{ x } 56,7 = 0,3339 \text{ mol}$$

b- t > 50 min, le système est dans un état d'équilibre dynamique.
Composition du mélange.
$n_{ester} = n_{eau} = x_f = 0,3339$ mol
$n_{alcool} = n_{acide} = 0,5 - x_f = 0,5 - 0,3339 = 0,166$ mol
c- La constant d'équilibre K est la valeur de la fonction Π des concentrations à l'équilibre dynamique.

$$K = \Pi_{éq} = \frac{[ester]_{éq}[eau]_{éq}}{[acide]_{éq}[alcool]_{éq}}$$

$$= \frac{\frac{n_{ester}}{V} \text{ x } \frac{n_{eau}}{V}}{\frac{n_{alcool}}{V} \text{ x } \frac{n_{acide}}{V}} = \frac{n_{ester} \text{ x } n_{eau}}{n_{alcool} \text{ x } n_{acide}}$$

$$= \frac{0,3339 \text{ x } 0,3339}{0,166 \text{ x } 0,166} = 4,04$$

d- Le taux d'avancement final τ_f

$$\tau_f = \frac{x_f}{n_0}$$

$$K = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2} = \frac{n_0^2\ \tau_f^2}{n_0^2 (1 - \tau_f)^2} = \frac{\tau_f^2}{1 - \tau_f^2}$$

3

1- a-

$$H\text{–}C(=O)\text{–}O - CH_2 - CH_2 - CH_3 + H_2O \rightleftarrows H\text{–}C(=O)\text{–}OH + CH_3\text{-}CH_2\text{- }OH$$

Méthanoate d'éthyle — eau — acide méthanoïque — éthanol

b- C'est une réaction : lente – limitée – athermique

2- a- $n_{0(ester)} = 2$ mol
$n_{0(eau)} = 2$ mol
$n_{0(alcool)} = 0$ mol
$n_{0(acide)} = 0$ mol

b- $n_{0(eau)} = \dfrac{m_2}{M_{H_2O}}$ => $\boxed{m_2 = n_0 \text{ x } M_{H_2O}}$

=> $m_2 = 2 \text{ x } (2M_H + M_O) = 2 \text{ x } 18 = 36$ g

$n_{0(ester)} = \dfrac{m_1}{M_{ester}}$ => $\boxed{m_1 = n_0 \text{ x } M_{ester}}$

$M_{ester} = M_{(C_3H_6O_2)} = 3 \text{ x } M_C + 6 \text{ x } M_H + 2\ M_O$
$= 74 \text{ g.mol}^{-1}$

=> $m_1 = 2 \text{ x } 74 = 148$ g

c-

	ester +	eau ⇌	alcool +	acide
$t = 0$	2	2	0	0
$t_{éq}$	$2 - x_f$	$2 - x_f$	x_f	x_f

$n_{(ester)f} = 2 - x_f = 1{,}34$ mol => $x_f = 2 - 1{,}34 = 0{,}66$ mol

Composition $n_{est} = n_{eau} = 1{,}34$ mol
$n_{al} = n_{ac} = x_f = 0{,}66$ mol

d- Les 2 réactions inverses continuent à se produire avec 2 vitesses égales et leurs effets se compensent.

4

1- a-

$$H-C(=O)-OH + CH_3-CH_2-OH \rightleftharpoons H-C(=O)-O-CH_2-CH_3 + H_2O$$

b- $n_{ac} = \dfrac{m_{ac}}{M_{ac}} = \dfrac{9{,}2}{46} = 0{,}2$ mol

$n_{al} = \dfrac{m_{al}}{M_{al}} = \dfrac{9{,}2}{46} = 0{,}2$ mol

2- a-

	acide +	alcool ⇌	ester +	eau
$t = 0$	0,2	0,2	0	0
t	$0{,}2 - x$	$0{,}2 - x$	x	x
$t_{éq}$	$0{,}2 - x_f$	$0{,}2 - x_f$	x_f	x_f

b- $n_0 - x = C_BV_B$ => $x = n_0 - C_BV_B$

c- $\tau = \frac{x}{n_0} = \frac{n_0 - 0,5V_B}{n_0}$

d d₁- $\tau = \frac{x}{n_0} = \frac{-0,5V_B}{n_0} + 1$ => $\underline{n_0 = 0,02 \text{ mol}}$

P= La pente de la droite

$P = -25 = -\frac{0,5}{n_0}$

d_2- $\tau_f = 0,66$ => $\underline{\tau_f < 1}$ => caractère limitée

3- a- Loi d'action de masse : A l'équilibre dynamique, la fonction π des concentration prend une valeur constante notée K appelée constante d'équilibre qui ne dépend de la température.

b- $x = 0,02 - C_BV_B = 0,02 - 0,5 .13,2 .10^{-3} = 13,4\ 10^{-3}$ mol

Composition $\begin{cases} n_{est} = n_{eau} = 13,4\ 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{al} = n_{acide} = 0,02 - 13,4\ 10^{-3} = 6,66\ 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$

c- $K = \frac{[est][eau]}{[acide][al]} = \frac{13,4 \times 13,4}{6,66 \times 6,66} = 4,04$

4- a- acide + alcool ⇄ ester + eau

t = 0 $(6,66.10^{-3}+10^{-3})$ $(6,66.10^{-3}+10^{-3})$ $(13,4.10^{-3}+10^{-3})$ $(13,4.10^{-3}+10^{-3})$

$\Pi = \frac{14,4 \times 14,4}{7,66 \times 7,66} = 3,59 < K$ => Le sens 1 est possible spontanément.

$K = \frac{(14,4.10^{-3}+x)^2}{(7,66.10^{-3}-x)^2}$ => $\frac{14,4.10^{-3}+x}{7,66.10^{-3}-x} = 2$ => $x = 0,306\ 10^{-3}$ mol

=> $\begin{cases} n_{est} = n_{eau} = 14,4\ 10^{-3} + 0,306\ .10^{-3} = 14,706\ .10^{-3} \text{ mol} \\ n_{al} = n_{acide} = 7,66\ 10^{-3} - x = 7,354\ 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$

5

$m_{alcool} = 3,7$ g ; $m_{acide} = 2,3$ g

1- $n_{al} = n_{acide} = \frac{m_{acide}}{M_{acide}} = \frac{m_{acide}}{M_C + 2M_H + 2M_O} = \frac{2,3}{12+2+32}$

= 0,05 mol

$n_{al} = \frac{m_{alcool}}{M_{alcool}}$; $M_{alcool} = 12\ n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18$

$= \frac{3,7}{14n+8} = 0,05 \text{ mol}$

=> 3,7 = (14n + 8) x 0,05 = 0,7n + 0,9

=> $n = \frac{3,7-0,9}{0,7} = 4$

=> La formule brute de l'alcool est $C_4H_9 - OH$ soit $C_4H_{10}O$

2-	Alcool +	acide	ester +	eau
t = 0	0,05	0,05	0	0
$t_{éq}$	$0,05 - x_f$	$0,05 - x_f$	x_f	x_f

$$x_f = n_{(ester)f} = \frac{m_{ester}}{M_{ester}}$$

$$M_{ester} = M_{C_5H_{10}O_2} = 5M_C + 10M_H + 2M_O$$

$$= (5x12) + 10 + (2x6) = 103\ g.mol^{-1}$$

$$X_f = \frac{3,06}{102} = 0,03\ mol.$$

Le rendement en pourcentage est $x_f = \frac{x_f}{x_{max}} \times 100$

Or x_{max} = 0,05 mol

=> $\rho = \frac{0,03}{0,05}$ x 100 = 60%

Donc l'alcool est secondaire

Son formule semi-développée est :

$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_3$

Son nom est le butan-2-ol

3-

$$H-C(=O)-OH + CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons H-C(=O)-O-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 + H_2O$$

4- $$K = \frac{[ester][eau]}{[acide][alcool]} = \frac{\frac{x_f}{V} x \frac{x_f}{V}}{\frac{0,05 - x_f}{V} x \frac{0,05 - x_f}{V}}$$

$$= \frac{x_f^2}{(0,05 - x_f)^2} = \frac{(0,03)^2}{(0,05 - 0,03)^2} = 2,25$$

K = 2,25

5- a-	alcool +	acide ⇌	ester +	eau
t' = 0	0,02	0,02	(0,03 + n)	0,03

n est le nombre de mole d'ester contenue dans 6,9g d'ester.

$$n = \frac{3,6}{M_{ester}} = \frac{3,6}{102} = 3,5\ 10^{-2}\ \text{mol}$$

A t' = 0 $n_{ester} = 0,03 + 3,5\ 10^{-2} = 6,5\ 10^{-2}$ mol

Calculons Π

$$\Pi = \frac{[ester][eau]}{[acide][alcool]} = \frac{\frac{n_{ester}}{V} x \frac{n_{eau}}{V}}{\frac{n_{alcool}}{V} x \frac{n_{acide}}{V}} = \frac{n_{ester} x\ n_{eau}}{n_{alcool} x\ n_{acide}}$$

$$= \frac{0,03 \times 0,065}{0,02 \times 0,02} = 4,87 > K$$

Π > K => le système évolue dans le sens de l'hydrolyse.

b- alcool	+	acide ⇄	ester	+	eau
$t_{éq}$ $(0,02 + x_f)$		$(0,02 + x_f)$	$0,065 - x_f$		$0,03 - x_f$

$$K = \frac{(0,03 - x_f)(0,065 - x_f)}{(0,02 + x_f)^2} = 2,25$$

=> $(0,03 - x_f)(0,065 - x_f) = 2,25\ (0,02 + x_f)^2$

=> $1,25x_f^2 + 0,185\ x_f - 10,5\ 10^{-4} = 0$

$\Delta = b^2 - 4ac = (0,185)^2 - 4x10,5\ 10^{-4}x1,25 = 3,94\ 10^{-2}$

$\sqrt{\Delta} = 0,1986$

$$x_{f1} = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{-0,185 + 0,1986}{2 \times 1,25} = 5,44\ .10^{-3}\ \text{mol}$$

$$x_{f2} = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{-0,185 - 0,1986}{2 \times 1,25} < 0 \text{ à rejeter}$$

Donc $x_f = 5,44\ 10^{-3}$ mol

<u>Composition à l'équilibre</u>

$n_{ester} = 0,065 - 0,00554 = 5,956\ 10^{-2}$ mol

$n_{eau} = 0,03 - 0,00554 = 2,45\ 10^{-2}$ mol

$n_{alcool} = n_{acide} = 0,02 + 0,00554 = 2,54\ 10^{-2}$ mol

6

1- a-

$CH_3-C(=O)-OH + CH_3-CH_2-CH_2-OH \rightleftharpoons H-C(=O)-O-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2O$

Éthanoate de propyle

b- $m_{alcool} = n \times M_{alcool}$

$M_{C_3H_8O} = 3\times M_C + 8M_H + M_O = 3\times12 + 8 + 16 = 60\ g.mol^{-1}$

$m_{alcool} = 0{,}5 \times 60 = 30g$

$\rho = \frac{m}{v} \Rightarrow v = \frac{m}{\rho} = \frac{30}{0{,}8} = 37{,}5\ mL$

c- Tableau d'évolution du système

Equation de la réaction		Alcool + Acide $\rightleftarrows$ ester + eau			
Etat du système	Avancement x (mol)	n_{acide}	n_{alcool}	n_{ester}	n_{eau}
initial	0	0,5	0,5	0	0
intermédiaire	x	0,5 – x	0,5 – x	x	x
final	x_f	$0{,}5 - x_f$	$0{,}5 - x_f$	x_f	x_f

d- $n_{(acide\ restant)} = 0{,}5 - x$

$x = n_{ester\ formé}$

$\boxed{x = n_{ester\ formé} = 0{,}5 - n_{(acide\ restant)}}$

2- a- $n_{(acide\ restant)} = n_{(soude\ ajoutée)}$

$= C_BV_B = C_BV_1$

$n_{ester} = 0{,}5 - C_BV_1 = 0{,}5 - 5x56{,}8\ 10^{-3} = 0{,}216\ mol$

b-1- lente, limitée (l'acide ne disparaît pas totalement à la fin de la réaction et le mélange est initialement équimolaire.

b-2- $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$

$x_f = 0{,}5 - n_{(acide)f} = 0{,}5 - 0{,}166 = 0{,}334\ mol$

$x_{max} = 0{,}5\ mol$

$\tau_f = \frac{x0{,}334}{0{,}5} = 0{,}668$

$\tau_f < 1 \Rightarrow$ la réaction est limitées.

3- a- $\Pi = \frac{[ester][eau]}{[acide][alcool]} = \frac{n_{ester} x\ n_{eau}}{n_{alcool} x\ n_{acide}}$

A $t_1 = 10$ min : $n_{acide} = C_BV_1 = 0{,}284\ mol$

$n_{alcool} = 0{,}284\ mol$

$n_{ester} = n_{eau} = 0{,}216\ mol$

$\Pi = \frac{(0{,}216)^2}{(0{,}284)^2} = 0{,}57$

b-1- à t = 50 min

$n_{acide} = n_{alcool} = 0{,}166\ mol$

$n_{ester} = n_{eau} = x_f = 0{,}344\ mol$

$$\Pi = \frac{(0{,}334)^2}{(0{,}166)^2} = 4{,}048$$

$\Pi_{éq}$ = K c'est la constante d'équilibre

b-2- Si on enlève la température la valeur de K n'est pas modifiée car la réaction d'estérification est athermique.

4- a- acide + alcool $\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}}$ ester + eau

	acide	alcool	ester	eau
$t_{éq}$	0,166	0,166	0,334	0,334
t' = 0	0,166	0,196	0,334	0,534

$$\Pi' = \frac{0{,}334 \times 0{,}534}{0{,}166 \times 0{,}196} = 5{,}48$$

b- Π' > K => le système évolue spontanément dans le sens (2) : sens de l'hydrolyse.

c- alcool + acide $\rightleftarrows$ ester + eau

	alcool	acide	ester	eau
$t_{éq}$	(0,196 + x)	(0,166 + x)	(0,334 – x)	(0,534 – x)

$$K = \frac{(0{,}334 - x)(0{,}534 - x)}{(0{,}196 + x)(0{,}166 + x)} = 4{,}048$$

=> $3{,}048\, x^2 + 2{,}333\, x - 0{,}046 = 0$

$\Delta = 6{,}001$ $\quad x_1 = \dfrac{-2{,}333 - \sqrt{\Delta}}{2 \times 3{,}048} < 0$ à rejeter

$$x_2 = \frac{-2{,}333 - \sqrt{6{,}001}}{2 \times 3{,}048} = 0{,}019 \text{ mol}$$

Composition du système à l'équilibre :

n_{acide} = 0,166 + 0,019 = 0,185 mol

n_{alcool} = 0,196 + 0,019 = 0,215 mol

n_{ester} = 0,334 – 0,019 = 0,315 mol

n_{eau} = 0,534 – 0,019 = 0,515 mol

7

1- a- $n_{(SCN^-)} = C_1V_1 = 3.10^{-2} \times 80.10^{-3} = 2,4.10^{-3}$ mol

$n_{(Fe^{3+})} = C_2V_2 = 2.10^{-2} \times 80.10^{-3} = 1,6.10^{-3}$ mol

b-

Equation de la réaction		Fe^{3+} +	SCN^- ⇄	$Fe(SCN)^{2+}$
Etat du système	Avancement x (mol)	$n_{(Fe^{2+})}$	$n_{(SCN^-)}$	$n_{Fe(SCN)^{2+}}$
t = 0	0	$1,6\ 10^{-3}$ 0,5	$2,4\ 10^{-3}$	0
t	x	$1,6\ 10^{-3} - x$	$2,4\ 10^{-3} - x$	x
t_{final}	x_f	$1,6\ 10^{-3} - x_f$	$2,4\ 10^{-3} - x_f$	x_f

c- $\frac{n_{(Fe^{3+})}}{1} < \frac{n_{(SCN^-)}}{1}$ => Fe^{3+} est limitant et SCN^- est en excès

$x = x_{max}$ si le réactif limitant disparaît totalement à la fin de la réaction.

<=> $1,6\ 10^{-3} - x_{max} = 0$ => $\boxed{x_{max} = 1,6\ 10^{-3}\text{ mol}}$

2- a- $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{1,11.10^{-3}}{1,6.10^{-3}} = 0,693$

$\tau_f < 1$ => la réaction est limitée

b- $$K = \frac{[FeSCN^{2+}]_{éq}}{[Fe^{3+}]_{éq}[SCN^-]_{éq}} = \frac{\frac{n_{FeSCN^{2+}}}{V}}{\frac{n_{Fe^{3+}}}{V} \times \frac{n_{SCN^-}}{V}}$$

$$= \frac{n_{FeSCN^{2+}} \times V}{n_{Fe^{3+}} \times n_{SCN^-}}$$

Or $n_{FeSCN^{2+}} = x_f = 1,11.10^{-3}$ mol

$n_{Fe^{3+}} = 1,6.10^{-3}\ x_f = 1,6.10^{-3} - 1,11.10^{-3} = 4,9\ 10^{-4}$ mol

$n_{SCN^-} = 2,4.10^{-3} - 1,11.10^{-3} = 1,29\ 10^{-3}$ mol

=> $$K = \frac{160.\cancel{10^{-3}} \times 1,11.\cancel{10^{-3}}}{0,49\cancel{10^{-3}} \times 1,29.\cancel{10^{-3}}} = 280,9$$

3- a- Soit n le nombre de mole de Fe^{2+} contenu dans les 20 mL de chlorure de Fer III

$n = C.V = 20.10^{-3} \times 10^{-3} = 2.10^{-5}$ mol

$$\Pi = \frac{n_{FeSCN^{2+}} \times V}{n_{Fe^{3+}} \times n_{SCN^-}}$$

$n_{Fe^{3+}} = 4,9\,.10^{-4} + 2.10^{-5} = 51.10^{-5}$ mol

$n_{SCN^-} = 1,29\,.10^{-3}$ mol

$n_{FeSCN^{2+}} = 1,11\,.10^{-3}$ mol ; V = 80 + 80 + 20 =180 mL

$$\Pi = \frac{180.10^{-3} \times 1,11.10^{-3}}{1,29.10^{-3} \times 0,51\,10^{-3}} = 303,69$$

Π > K => le sens (2) inverse est possible spontanément

b- $Fe^{3+} + SCN^- \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} FeSCN^{2+}$

	Fe^{3+}	SCN^-	$FeSCN^{2+}$
t' = 0	$0,51.10^{-3}$	$1,29.10^{-3}$	$1,11.10^{-3}$
$t_{éq}$	$(0,51.10^{-3} + x)$	$(1,29.10^{-3} + x)$	$(1,11.10^{-3} - x)$

$$K = \frac{V \times n_{Fe(SCN)^{2+}}}{n_{Fe^{3+}} \times n_{SCN^-}} = 280,9$$

$$\Rightarrow \frac{0,180 \times (1,11.10^{-3} - x)}{(0,51.10^{-3} + x)(1,29.10^{-3} + x)} = 280,9$$

=> $280,9\,x^2 + 0,685x - 1,5\,10^{-5} = 0$

=> $\Delta = 0,485$

$$x_1 = \frac{-0,685 + \sqrt{0,485}}{2 \times 280,9} = 0,0196.10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_2 = \frac{-0,685 - \sqrt{0,485}}{2 \times 280,9} < 0 \text{ à rejeter}$$

Composition :

$n_{FeSCN^{2+}} = 1,11.10^{-3} - 0,0196.10^{-3} = 1,09.10^{-3}$ mol

$n_{Fe^{3+}} = 0,51.10^{-3} + 0,0196.10^{-3} = 0,5296.10^{-3}$ mol

$= 5,296.10^{-4}$ mol

$n_{SCN^-} = 1,29.10^{-3} + 0,0196.10^{-3} = 1,3096.10^{-3}$ mol

c- Le nombre de mole de $FeSCN^{2+}$ (rouge sang) diminue, le volume du mélange a augmenté => $[FeSCN^{2+}]$ a diminué => la couleur rouge sang est moins foncée.



1- a- On chauffe le mélange pour accélérer la réaction car l'estérification est une réaction très lente.

b- Pour arrêter la réaction.

2- a- Acide éthanoique CH_3COOH : $M_{acide} = 60$ g.mol.L^{-1}

l'éthanol C_2H_6O : $M_{alcool} = 46$ g.mol.L^{-1}

$$n_{0al} = \frac{m_{alcool}}{M_{alcool}} = \frac{23}{46} = 0,5 \text{ mol}$$

$$n_{0ac} = \frac{m_{acide}}{M_{acide}} = \frac{12}{60} = 0,2 \text{ mol}$$

Tableau descriptif

Equation de la réaction		Alcool +	Acide ⇄	ester	+ eau
Etat du système	Avancement x (mol)	n_{acide}	n_{alcool}	n_{ester}	n_{eau}
t = 0	0	0,5 mol	0,2 mol	0	0
$t \neq 0$	x	0,5 – x	0,2 – x	x	x
t_f	x_f	0,5 – x_f	0,2 – x_f	x_f	x_f

b- A t = 30 min

$$\tau = \frac{x}{x_{max}}$$

Si l'alcool est limitant et la réaction est totale

=> $0,5 - x_{max} = 0$ => $x_{max} = 0,5$ mol et $n_{(acide)f} = 0,2 - 0,5 < 0$ impossible

Si l'acide est limitant et la réaction est totale

=> $x_{max} = 0,2$ mol et $n_{(alcool)f} = 0,5 - 0,2 = 0,3 > 0$ possible

Donc $\boxed{x_{max} = 0,2 \text{ mol}}$

- calculer x à t = 30min

$n_{(acide)restant} = 0,2 - x$

Le volume de soude nécessaire pour doser l'acide restant à t = 30min est $V - V_0$

=> $0,2 - x = C_B (V - V_0)$

$x = 0,2 - C_B (V - V_0)$

$= 0,2 - 1,5 (18,7 - 1,35) 10^{-3}$

$= 0,174$ mol

$$\tau = \frac{x}{x_{max}} = \frac{0,174}{0,2} = 0,8$$

c- $\tau_f = 0,87 = \tau_{(t = 30\ min)}$

=> Le système est en état d'équilibre dynamique

3- Composition : $n_{est} = n_{eau} = x = 0,174$ mol

$n_{acide} = 0,2 - 0,173 = 0,026$ mol

$n_{alcool} = 0,5 - 0,173 = 0,326$ mol



1- a- Il faut boucher les tubes par des bouchons munis d'une canne de verre pour éviter une surpression dans les tubes, et la perte de matière par vaporisation.

b- Pour arrêter (bloquer) la réaction

c- $n_{(acide)f} > 0$ et l'acide est le réactif limitant si la réaction était totale. Donc la réaction est limitée

Cette limite est atteinte au bout de 60 min => la réaction est lente.

d-

	acide	+ alcool	$\rightleftarrows$	ester	+ eau
t = 0	0,048	0,090		0	0
$t_{éq}$	$(0,048 - x_f)$	$(0,09 - x_f)$		x_f	x_f

D'après la courbe $n_{(acide)final} = 0,008$ mol

=> $0,048 - x_f = 0,008$ => $x_f = 0,048 - 0,008$

=> $x_f = 0,04$ mol

Composition $n_{ester} = n_{eau} = x_f = 0,04$ mol

$n_{acide} = 0,008$ mol

$n_{alcool} = 0,090 - 0,04 = 0,05$ mol

e- $v(t) = \dfrac{dx}{dt}$ avec x : l'avancement de la réaction

<u>A t = 20min</u>

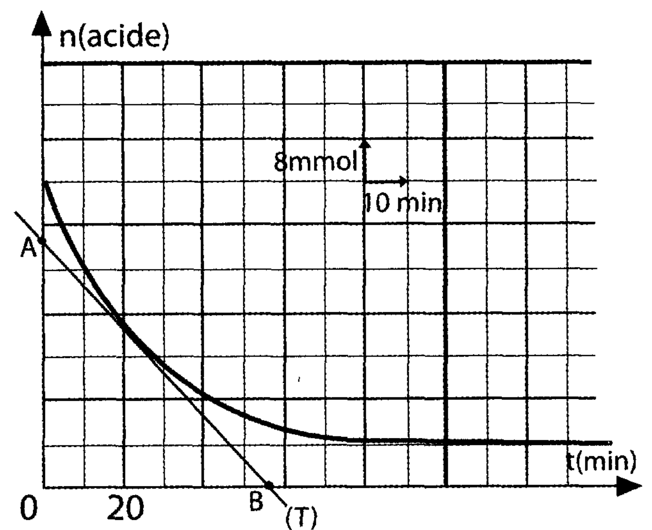
$n_{(acide)} = n_0 - x$ => $x = n_0 - n_{(acide)}$

$$v(t) = \frac{dx}{dt} = -\frac{dn_{acide}}{dt}$$

Or $\dfrac{dn_{acide}}{dt}$: la pente de la tangente (T) à la courbe au point d'abscisse t = 20min

$$\frac{dn_{acide}}{dt} = \frac{n_B - n_A}{t_B - t_A} = \frac{0 - 32.10^{-3}}{44 - 0} = -7,27.10^{-4}\ \text{mol.min}^{-1}$$

=> $v = 7,27.10^{-4}$ mol.min^{-1}



2- La température est un facteur cinétique, l'expérience la plus rapide correspond à la température la plus élevée.

Donc l'expérience n°1 ; $\theta_1 = 80°C \longrightarrow$ la courbe (a)

l'expérience n°2 ; $\theta_2 < 80°C \longrightarrow$ la courbe (b)

10

1-

$CH_3-C(=O)-OH$ + $CH_3-CH_2-OH \rightleftharpoons CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3$ + H_2O

Acide éthanoïque — éthanol — Éthanoate d'éthyle — eau

2- La réaction est :

- Lente
- Athermique
- Limitée

3- A l'équilibre dynamique

$$K = \frac{[ester]_{éq}[eau]_{éq}}{[alcool]_{éq}[acide]_{éq}}$$: C'est la constante d'équilibre.

4- Tableau descriptif d'évolution du système chimique

Equation de la réaction		Alcool +	Acide ⇄	ester +	eau
Etat du système	Avancement x (mol)	n_{acide}	n_{alcool}	n_{ester}	n_{eau}
initial	0	3	2	0	0
intermédiaire	x	3 – x	2 – x	x	x

final	x_f	$3 - x_f$	$2 - x_f$	x_f	x_f

5- A l'équilibre dynamique

$$K = \frac{\frac{n_{est}}{V} \times \frac{n_{eau}}{V}}{\frac{n_{alcool}}{V} \times \frac{n_{acide}}{V}} = \frac{x_f \times x_f}{(2-x_f)(3-x_f)} = \frac{x_f^2}{(2-x_f)(3-x_f)} = 4$$

=> $3x^2 - 20x + 24 = 0$

$\Delta' = 28$

$x' = 5{,}06$ mol

$x'' = 1{,}57$ mol

Il faut que $n_{(acide)final} > 0$ et $n_{(alcool)final} > 0$

<=> $2 - x_f > 0$ => $x_f < 2$ mol

Et $3 - x_f > 0$ => $x_f < 3$ mol

=> $x_{f} = 1{,}57$ mol

Composition du mélange : $n_{ester} = n_{eau} = 1{,}57$ mol

$n_{acide} = 2 - 1{,}57 = 0{,}43$ mol

$n_{alcool} = 3 - 1{,}57 = 1{,}43$ mol

6- * $x_f \longrightarrow$ 9 divisions

A $\longrightarrow$ 3 divisions

⇨ $a = \frac{x_f \times 3}{9} = \frac{x_f}{3} = \frac{1{,}57}{3} = 0{,}523$ mol

* b $\longrightarrow$ 7 divisions

⇨ $b = x_f \frac{7}{9} = \frac{1{,}57}{9} \times 7 = 1{,}22$ mol

7- $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$

$x_{max} = x_f$ si la réaction est totale <=> le limitant disparaît totalement.

$3 - x_{max} = 0$ => $x_{max} = 3$ et $n_{(acide)f} = 2 - 3 < 0$ donc impossible

$2 - x_{max} = 0$ => $x_{max} = 3$ mol et $n_{(al)f} = 3 - 2 = 1 > 0$ possible

Donc $x_{max} = 2$ mol

$$\tau_f = \frac{1{,}57}{2} = 0{,}785$$

$\tau_f < 1$ la réaction est limitée

8- a- $$\Pi = \frac{[ester][eau]}{[alcool][acide]} = \frac{n_{est} \times n_{eau}}{n_{acide} \times n_{alcool}}$$

$$= \frac{0{,}95 \times 1{,}45}{4{,}06 \times 0{,}06} = 5{,}65$$

$\Pi > K$ => l'hydrolyse (la réaction inverse) est possible spontanément

b- alcool + acide $\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}}$ ester + eau

	alcool	acide	ester	eau
t = 0	0,06	4,06	0,95	1,45
$t_{éq}$	$(0,06 + x_f)$	$(4,06 + x_f)$	$(0,95 - x_f)$	$(1,45 - x_f)$

$$K = \frac{[ester][eau]}{[alcool][acide]} = \frac{(1,45 - x_f)(0,95 - x_f)}{(0,06 + x_f)(4,06 + x_f)} = 4 = 280,9$$

=> $3x^2 + 18,88x - 0,4 = 0$

=> $\Delta = 361,25$ et $\sqrt{\Delta} = 19$

$$x_1 = \frac{-18,88 + 19}{6} = 0,02 \text{ mol}$$

$$x_2 = \frac{-18,88 - 19}{6} < 0 \text{ à rejeter}$$

Composition : $n_{ester} = 0,95 - 0,02 = 0,93$ mol

$n_{eau} = 1,45 - 0,02 = 1,43$ mol

$n_{alcool} = 0,06 + 0,02 = 0,08$ mol

$n_{acide} = 4,06 + 0,02 = 4,08$ mol



1- De condenser les vapeurs d'ester formées et d'empêcher, que l'un des constituants du mélange réactionnel s'échappe

2- * $v(t) = \frac{dx}{dt}$ x : l'avancement de la réaction

* alcool + acide $\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}}$ ester + eau

	alcool	acide	ester	eau
t = 0	0,06	0,06	0	0
$t_{éq}$	$(0,06 - x)$	$(0,06 - x)$	x	x

$x = n_{ester}$

$v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{dn_{ester}}{dt}$ = à la valeur de la pente de la tangente à la courbe $n_{ester} = f(t)$ au point d'abscisse t = 2h

$$v = \frac{0,03 - 0,017}{2 - 0} = 6,5.10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}$$

3- a- x_f reste constante, donc la composition du mélange est la même aux instants des dates t_7 et t_8. Et puisque $x_f = 0,04$ mol < $x_{max} = 0,06$ mol donc la caractéristique « limitée » est confirmée par cette comparaison.

b- $n_{ester} = x_f = 0,04$ mol

$$K = \frac{[ester][eau]}{[alcool][acide]} = \frac{x_f \times x_f}{(0,06 - x_f)(0,06 - x_f)} = \frac{x_f^2}{(0,06 - x_f)^2}$$

$$\frac{(0,04)^2}{(0,02)^2} = 4$$

• A 20°C < 80°C K est égale 4 car la réaction d'estérification est athermique.

4- A t = 2h on a

$$\Pi = \frac{n_{est} \times n_{eau}}{n_{acide} \times n_{alcool}} = \frac{0,03 \times 0,03}{0,03 \times 0,03} = 1 < K$$

Pour que les quantités d'alcool, d'acide et d'ester restent inchangées, il faut que Π soit égale à K. Donc augmenter Π => augmenter le nombre de mole d'eau donc il faut ajouter un volume V_e d'eau à 80°C

Soit x le nombre de mole d'eau contenu dans V_e

$$=> K = \frac{0,03 \times (0,03 + x)}{0,03 \times 0,03} = 4$$

=> 0,03 + x = 0,03 x 4 => x = **0,09 mol**

$$x = \frac{m_{eau}}{M_{eau}} = \frac{\rho \times V_e}{M_{eau}} => V_e = \boxed{\frac{x \times M_{eau}}{\rho}}$$

$M_{eau} = 18\ g.mol^{-1}$

$\rho = 1\ g.cm^{-3}$

$$V_e = \frac{0,09 \times 18}{1} = 16,2\ mL$$

$\boxed{V_e = 16,2\ mL}$

12

I- a-

$$alcool + acide \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} ester + eau$$

	alcool	acide	ester	eau
t = 0	2	3	0	0
$t_{éq}$	$(2 - x_f)$	$(3 - x_f)$	x_f	x_f

$n_{(est)éq} = x_f = 1,57\ mol = n_{eau}$

$n_{(al)éq} = 2 - 1,57 = 0,43\ mol$

$n_{(acide)éq} = 3 - 1,57 = 1,43\ mol$

$$K = \frac{[ester]_{éq}[eau]_{éq}}{[acide]_{éq}[alcool]_{éq}} = \frac{1,57 \times 1,57}{1,43 \times 0,43} = 4$$

$\boxed{K = 4}$

b- alcool + acide $\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}}$ ester + eau

	alcool	acide	ester	eau
t = 0	1 mol	1 mol	0	0
$t_{éq}$	$(1 - x_f)$	$(1 - x_f)$	x_f	x_f

$$K = \frac{x_f^2}{(0,06 - x_f)^2} = 4 \quad \Rightarrow \frac{x_f}{1 - x_f} = 2$$

$\Rightarrow x_f = 0,67$ mol

Composition du mélange à l'équilibre

$n_{ester} = n_{eau} = 0,67$ mol

$n_{acide} = n_{alcool} = 1 - 0,67 = 0,33$ mol

2- a- alcool + acide $\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}}$ ester + eau

	alcool	acide	ester	eau
t = 0	1	2	0	0
t_1	$(1 - x)$	$(2 - x)$	x	x

$n_{acide} + n_{al} = 1 - x + 2 - x = 1,5$

$3 - 2x = 1,5 \quad \Rightarrow x = 0,75$ mol

Composition du mélange à l'équilibre

$n_{ester} = n_{eau} = x = 0,75$ mol

$n_{alcool} = 1 - x = 0,25$ mol

$n_{acide} = 2 - x = 1,25$ mol

$$\text{b- } \Pi = \frac{[\text{ester}][\text{eau}]}{[\text{acide}][\text{alcool}]} = \frac{n_{est} \times n_{eau}}{n_{acide} \times n_{alcool}}$$

$$= \frac{0,75 \times 0,75}{0,25 \times 1,25} = 1,8$$

La composition va subir un changement car $\Pi < K$ donc le sens direct (l'estérification) est possible spontanément.

13

1- a- alcool + acide $\rightleftharpoons$ ester + eau

	alcool	acide	ester	eau
t = 0 (A)	0,30	0,30	0	0
(B)	0,30	0,60	0	0

Si la réaction était totale, on obtient dans chaque ampoulee 0,30 mol d'ester

Car * dans l'ampoule (A)

$n_{(ester)formé} = n_{(acide)initial} = n_{(alcool)initial}$

* dans l'ampoule (B) l'alcool est alors le réactif limitant

$\Rightarrow n_{ester} = n_{alcool} = 0,30$ mol

2- Non, $n_{ester} < 0,30$ mol car la réaction d'estérification n'est pas totale, elle est limitée.
3- Dans l'ampoule (B), car l'ajout de l'acide favorise la réaction d'estérification.
4- $n_{acide} = n_{0(acide)} - x \Rightarrow x = n_{0(acide)} - n_{(acide)}$.

- Pour l'ampoule (A)

$x_A = n_{0(A)} - n_A = 0,30 - 0,10 = 0,2$ mol

Composition

$n_{acide} = n_{alcool} = 0,1$ mol

$n_{ester} = n_{eau} = 0,2$ mol

La limite en pourcentage d'alcool estérifié

$$\%\frac{\text{alcool}}{\text{estérifié}} = \frac{x}{n_{0(alcool)}} \times 100 = \frac{0,2}{0,3} \times 100 = 66,66\%$$

- Pour l'ampoule (B)

$x_B = n_{0(B)} - x \Rightarrow x = n_{0(acide)} - n_{acide} = 0,60 - 0,34 = 0,26$ mol

Composition du système

$n_{ester} = n_{eau} = 0,26$ mol

$n_{acide} = 0,66 - 0,26 = 0,4$ mol

$n_{alcool} = 0,30 - 0,26 = 0,04$ mol

$$\%\frac{\text{alcool}}{\text{estérifié}} = \frac{n_{(alcool)estérifié}}{n_{(alcool)initial}} \times 100$$

$$= \frac{x}{n_{(alcool)initial}} \times 100$$

$$= \frac{0,26}{0,30} \times 100 = 86,7\%$$



1- Pour empêcher le démarrage de la réaction.
2- a-

$$CH_3\text{–}C(=O)\text{–}O-CH_2-CH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3\text{–}C(=O)\text{–}OH + CH_3\text{–}CH_2\text{–}OH$$

Éthanoate d'éthyle — eau — acide éthanoïque — éthanol

b- $CH_3\text{–}COOH + Na^+ + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$

3- ester + eau $\rightleftharpoons$ alcool + acide

t $(n_1 - x)$ $(n_2 - x)$ x x

$$v = \frac{dx}{dt}$$ x : avancement de la réaction

$n_{ester} = n_1 - x \Rightarrow x = n_1 - n_{(ester)}$

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{dn_{(ester)}}{dt}$$

b- A t_1 l'équilibre dynamique est atteint => $v = 0$

4- a- On élève la température ou on utilise un catalyseur.

b- Pour les 2 méthodes la quantité d'acide reste inchangée.



1- $CH_3\text{–}COOH + CH_3\text{–}CH_2\text{–}OH^- \rightleftharpoons CH_3COOHCH_2CH_3$

- Lente – limitée – athermique

2- Augmenter la température

- Utiliser un catalyseur

3- a- Voir figure ci-dessous

• à $t_1 = 10$ min

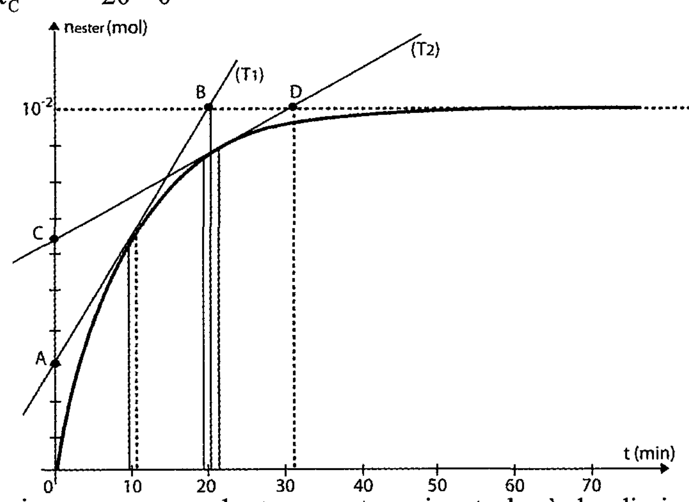
La valeur de V_1 = la valeur de la pente de la tangente (T_1)

$$V_1 = \frac{n_B - n_A}{t_B - t_A} = \frac{10^{-2} - 3.10^{-3}}{20 - 0} = 3{,}5.10^{-4}\ \text{mol.min}^{-1}$$

• à $t_2 = 20$ min

La valeur de V_2 = la valeur de la pente de la tangente (T_2)

$$V_2 = \frac{n_D - n_C}{t_D - t_C} = \frac{10^{-2} - 3.10^{-3}}{20 - 0} = 3{,}5.10^{-4}\ \text{mol.min}^{-1}$$



b- v(t) diminue au cours de temps et ceci est du à la diminution de la concentration des réactifs.

4- Acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau

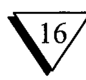
	Acide	alcool	ester	eau
t = 0	$n_0 = 1{,}5.10^{-2}$	n_0	0	0

$t_{éq}$	$(n_0 - x_f)$	$(n_0 - x_f)$	x_f	x_f

$x_f = n_{ester} = n_{eau} = 10^{-2}$ mol

$n_{acide} = n_{alcool} = 1{,}5.10^{-2} - x = 0{,}5.10^{-2}$ mol

$$K = \frac{[ester][eau]}{[acide][alcool]} = \frac{n_{est} \times n_{eau}}{n_{acide} \times n_{alcool}} = \frac{(10^{-2})^2}{(0{,}5.10^{-2})^2} = 4$$



1- L'acide sulfurique est un catalyseur qui accélère la réaction.
L'eau glacée bloque la réaction et l'arrête.

2-

	Alcool	+ acide $\rightleftarrows$	ester	+ eau
t = 0	n_0	n_0	0	0
$t_{éq}$	$(n_0 - x_{éq})$	$(n_0 - x_{éq})$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

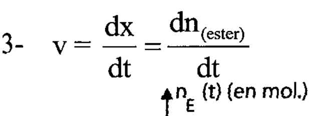
La quantité d'alcool estérifiée est $x_{éq}$

$x_{éq} = n_{(ester)éq} = 0{,}92$ mol

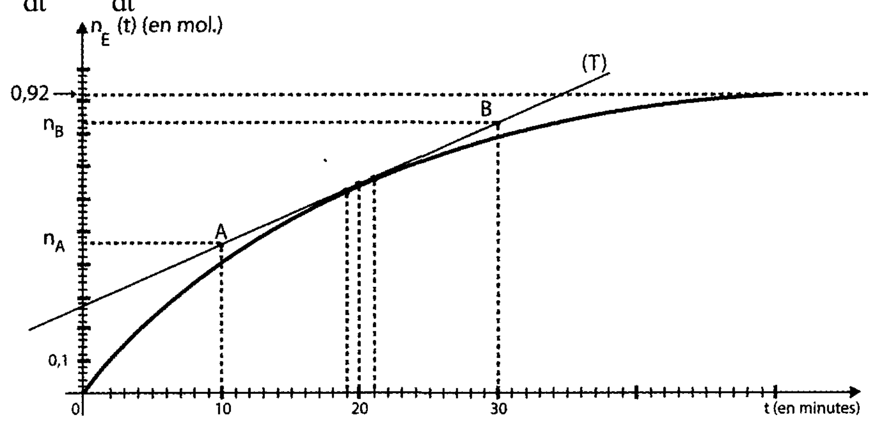
$x_{éq} = \frac{2}{3} n_0 \Rightarrow \boxed{n_0 = \frac{3x_{éq}}{2}}$

$$n_0 = \frac{3 \times 0{,}96}{2} = 1{,}38 \text{ mol}$$

$$K = \frac{[ester][eau]}{[acide][alcool]} = \frac{\frac{2}{3}n_0 \times \frac{2}{3}n_0}{\frac{1}{3}n_0 \times \frac{1}{3}n_0} = 4$$

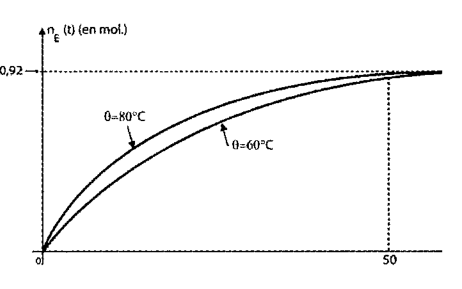


3- $v = \frac{dx}{dt} = \frac{dn_{(ester)}}{dt}$



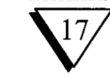
$$v = \frac{dn_{(ester)}}{dt} = \text{la valeur de la pente de la tangente (T)}$$

$$= \frac{n_B - n_A}{t_B - t_A} = \frac{0{,}82 - 0{,}26}{30 - 10} = 0{,}028 \text{ mol.min}^{-1}$$



4-

La limite ne dépend pas de la température mais la durée pour atteindre cette limite diminue.


17

1- Lente – limitée

2- Ester + eau ⇄ acide + alcool

	Ester	eau	acide	alcool
t = 0	0,24 mol	0,60 mol	0	0
$t_{éq}$	$(0{,}24 - x_{éq})$	$(0{,}60 - x_{éq})$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

$$K = \frac{[ester]_{éq}[eau]_{éq}}{[acide]_{éq}[alcool]_{éq}} = \frac{x_{éq} \times x_{éq}}{(0{,}24 - x_{éq})(0{,}60 - x_{éq})} = 0{,}25$$

$$x_{éq}^2 = 0{,}25(0{,}24 - x_{éq})(0{,}60 - x_{éq})$$

$$4x_{éq}^2 = 0{,}144 - 0{,}24x_{éq} - 0{,}60x_{éq} + x_{éq}^2$$

$$\Rightarrow \; 3x_{éq}^2 + 0{,}84x_{éq} - 0{,}144 = 0$$

$$\Delta = 2{,}4336 \; ; \; \sqrt{\Delta} = 1{,}56$$

$$x_1 = \frac{-0{,}84 + 1{,}56}{6} = 0{,}12 \text{ mol}$$

$$x_2 = \frac{-0{,}84 + 1{,}56}{6} < 0 \text{ à rejeter}$$

$$\Rightarrow \boxed{x_{éq} = 0{,}12 \text{ mol}}$$

Composition du mélange

$n_{al} = n_{acide} = 0{,}12$ mol

$n_{ester} = 0{,}24 - 0{,}12 = 0{,}12$ mol

$n_{eau} = 0{,}60 - 0{,}12 = 0{,}48$ mol

3- Elever la température ou utiliser un catalyseur tel que l'acide sulfurique H_2SO_4.

18

1- Alcool + acide ⇄ Ester + eau

	Alcool	acide	Ester	eau
t = 0	$n_0 = 0{,}05$ mol	0,05	0	0
t	$0{,}05 - x$	$0{,}05 - x$	x	x

a- On dose l'acide restant par la soude :
A l'équivalence $n_{(acide)restant} = n_{(soude)ajouté}$
$\Rightarrow$ $\boxed{n_0 - x = C_B V_B = CV}$
b- $n_{ester} = x = n_0 - CV$

Tube n°	1	2	3	4
t(min)	20	50	80	90
V(ml)	16,5	11,5	10	10
x(mol)	0,018	0,027	0,03	0,03

- Dans les tubes 3 et 4 le n_{ester} reste constant => l'équilibre organique est atteint et $n_{est} = 0{,}03$ mol

2- $$K = \frac{[Ester][Eau]}{[Alcool][Acide]} = \frac{n_{ester} \times n_{eau}}{n_{acide} \times n_{alcool}}$$
$$= \frac{0{,}03 \times 0{,}03}{(0{,}05 - 0{,}03)^2} = 2{,}25$$

3- On ajoute de l'eau => n_{eau} augmente => $\Pi > K$ => le système évolue dans le sens inverse (hydrolyse).

Loi de modération

Les variables pouvant perturber un système **en équilibre dynamique**, sont appelés facteurs d'équilibre :

1°) Influence de la pression: loi de Lechatelier

❖ Si une perturbation tend, à température constante, à **augmenter** la pression d'un système fermé initialement **en équilibre dynamique**, ce système subit la réaction qui tend à **diminuer** la pression (c'est-à-dire qui **diminue** le nombre total de moles des corps gazeux $\mathbf{n_g}$).

❖ Si une perturbation tend, à température constante , à **diminuer** la pression d'un système fermé initialement **en équilibre dynamique** , ce système subit la réaction qui tend à **augmenter** la pression (c'est-à-dire qui **augmente** le nombre total de moles des corps gazeux $\mathbf{n_g}$).

On considère la réaction d'équation générale: a.A (g) +b.B (g)⇆ c.C (g) +d.D (g)

	(c+d)-(a+b) < 0	(c+d)-(a+b) = 0	(c+d)-(a+b) > 0
P augmente	Sens direct	Pas de déplacement	Sens inverse
P diminue	Sens inverse	Pas de déplacement	Sens direct

2°) Influence de la concentration: Loi des concentrations

❖ Si une perturbation tend, à température constante, à **augmenter** une concentration dans un système initialement **en équilibre dynamique**, le système répond par la transformation qui tend à **diminuer** cette concentration.

❖ Si une perturbation tend, à température constante, à **diminuer** une concentration dans un système initialement **en équilibre dynamique**, le système répond par la transformation qui tend à **augmenter** cette concentration.

Dans les deux cas, la réponse du système tend à **modérer** la variation de la concentration provoquée par la perturbation à température constante.

3°) Influence de la température: loi de Vant'Hoff

❖ Si une perturbation tend, sous pression constante , à **élever** la température d'un système fermé initialement **en équilibre dynamique** , ce système subit la transformation **endothermique** c'est-à-dire qui tend à **abaisser** la température .

❖ Si une perturbation tend, sous pression constante , à **abaisser** la température d'un système fermé initialement **en équilibre dynamique**, ce

système subit la transformation **exothermique** c'est-à-dire qui tend à **élever** la température .

Dans les deux cas , la réponse du système tend à modérer (c'est-à-dire réduire) la variation de la température provoquée par la perturbation à pression constante .

Remarque

- Pour un équilibre chimique, si l'une de ses réactions est exothermique son inverse est endothermique.
- Pour toute réaction exothermique (ou endothermique) La constante d'équilibre change lorsque la température varie.
- La température n'est pas un facteur d'équilibre pour toute réaction athermique.

4°) Généralisation: Loi de modération

Si, dans un système initialement **en équilibre dynamique**, une perturbation fait varier :

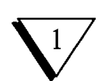
- soit la température, à pression constante, pour un système fermé ;
- soit la pression, à température constante, pour un système fermé ;
- soit la concentration d'une entité chimique à température constante (le système est alors ouvert) ;

Le système subit, en réponse à cette perturbation, la réaction qui tend à **modérer** la variation de la température, de la pression ou de la concentration.

Remarque :

- La loi de modération ne concerne pas les perturbations dont l'effet immédiat modifie nettement plusieurs concentrations.
- La loi de modération ne concerne pas les variations de volume ou de la quantité de matière.

Enoncé



Choisir la bonne réponse

1) **La loi de modération s'applique :**

a- A la variation simultanée de la pression et de la température pour un système fermé.

b- A la variation de la pression à température constante pour un système fermé.

c- A la variation de la pression à la température constante pour un système ouvert.

2) **La température est un facteur d'équilibre :**

a- Pour toute réaction limitée.

b- Pour toutes les réactions athermiques.

c- Pou toute les réactions énergétiques.

3) **On considère la réaction symbolisée par : $A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons C_{(g)} + D_{(g)}$**

Une augmentation de la pression à température constante

a- Ne déplace pas l'équilibre dynamique.

b- Déplace l'équilibre dans le sens direct

c- Déplace l'équilibre dans le sens inverse.

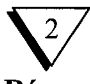
4) **On considère la réaction exothermique symbolisée par : $A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons C_{(g)}$**

Une augmentation de la température à pression à constante :

a- Ne déplace pas l'équilibre dynamique.

b- Déplace l'équilibre dans le sens direct

c- Déplace l'équilibre dans le sens inverse



Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1- Pour la réaction d'estérification la température est un facteur cinétique seulement, car il s'agit d'une réaction athermique.

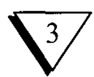
2- Une réaction exothermique est une réaction qui provoque une augmentation de la température su système où elle se produit.

3- Si on diminue la pression à température constante d'un système fermé en équilibre dynamique, le système se déplace dans le sens de la réaction qui augmente le nombre total de moles gazeuses

4- La loi de modération est applicable pour les réactions totales.

5- Suite à une dilution, on peut appliquer la loi de modération pour prévoir le sens d'évolution d'un système en état d'équilibre dynamique.

6- L'ajout d'un catalyseur en faible quantité peut déplacer un système chimique en état d'équilibre dynamique.



On considère la réaction endo d'équation

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NH_{3(g)}$$

Comment se déplace l'équilibre sous l'effet :

1- D'une augmentation de la température à pression constante ?

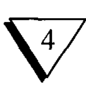
2- D'une diminution de la pression à température constante ?

3- D'un ajout d'un catalyseur soigneusement choisi ?

4- De l'addition à température et volume gazeux constants ?

a- de $N_{2\,(g)}$

b- de $NH_{3(g)}$



On considère la réaction de dissociation du peroxyde d'azote symbolysée par :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\ NO_{2(g)}$$

Sous la pression atmosphérique, le taux d'avancement final de la réaction est θ_1 **= 0.53 à la température** θ_1 **et** θ_2 **= 0.27 à la température** $\theta_2 > \theta_1$

1- Déterminer le caractère énergétique de la réaction étudiée.

2- Comment se déplace l'équilibre :

a- Si on diminue la pression à température constante.

b- Si on augmente la température à pression constante.



Dans une enceinte de volume V constant, on introduit un mélange gazeux formé **de 3** moles de chlorure d'hydrogène **HCl et 0,6 mole** de dioxygène O_2 à une température T.

L'équation chimique de la réaction qui se produit est :

$$4\,HCl_{(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftarrows 2\,Cl_{2\,(g)} + 2\,H_2O_{(g)}$$

1- A l'équilibre, on obtient **0,32** mole de vapeur d'eau.

a- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.

b- Calculer le taux d'avancement final de la réaction.

c- Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.

2- Le mélange précédent obtenu à l'équilibre est chauffé à une température **T'** $\rangle$ **T.** Lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint, la quantité de **HCl** présent dans le mélange est égale à

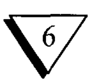
2 moles.

a) Dans quel sens a évolué le système ? Justifier la réponse.

b) En déduire le caractère énergétique de la réaction dans le sens direct.

3- On veut augmenter le nombre de mole de O_2 dans le mélange obtenu à la température **T'.** Préciser en le justifiant s'il faut :

a) Augmenter ou diminuer la pression à température constante.
b) Elever ou abaisser la température à pression constante.



On se propose d'étudier la réaction limitée de dissociation de trioxyde de soufre gazeux en dioxyde de soufre et dioxygène, les deux gazeux, d'équation :

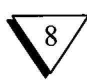
$$\mathbf{2\ SO_3\ (g) \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g)}$$

1- Dans une enceinte de volume V=10L , initialement vide on introduit 2 mol de SO_3 ,
et on maintient la température et la pression constantes (θ_1 , P_1) .
A l'équilibre la quantité de SO_3 restante est : 1,8 mol .
a- Déterminer en quantités de matière la composition du mélange à l'équilibre
b- En déduire le taux d'avancement final τ_1.
2- A la même pression P_1 mais à une température $\theta_2 > \theta_1$, on refait la même expérience , lorsque l'équilibre est atteint, la quantité totale des gaz contenus dans l'enceinte est : 2,31 mol.
- En déduire :
a- La nouvelle valeur le taux d'avancement final τ_2 .
b- Le caractère énergétique de la réaction de synthèse de SO_3.
3 - Le mélange gazeux étant à l'état d'équilibre de la question -2-
a- On diminue brusquement le volume du mélange gazeux tout en maintenant la température constante.
Dire en appliquant la loi de modération, si la quantité totale des gaz contenus dans l'enceinte, lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint, est-elle : inférieure, égale ou supérieure à 2,31 mol.
b- Même question si on augmente la température tout en maintenant le volume constant.



On prépare à 25° une solution S En ajoutant à un litre d'une solution de chlorure de Fer III de concentration 10^{-3} mol.L^{-1}, quelques cristaux de thiocyanate de potassium KSCN correspondant à 0,0909 mol de SCN^- . L'ajout est supposé fait sans changement de volume.
Un complexe rouge sang de formule $Fe(SCN)^{2+}$ apparait et sa concentration $[Fe(SCN)^{2+}]$ est égale à 9.10^{-4} mol.L^{-1} .
L'équilibre correspondant à la formation de ce complexe est
$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows FeSCN^{2+}$
1) Montrer que la valeur de la constante relative à cet équilibre est k = 100

2) On se propose de provoquer une augmentation de l'intensité de la couleur rouge sang observée dans le mélange S.
Pour ce faire, doit-on augmenter ou diminuer sans changement de volume, la quantité de Fe^{3+} ? Justifier la réponse en faisant appel aux lois de modération
3) Au mélange (S) on ajoute un litre d'une solution contenant 5.10^{-4}mol de Fe^{3+}.
Déterminer la nouvelle concentration de $FeSCN^{2+}$ lorsque l'équilibre est atteint.

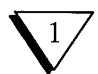


On étudie l'équilibre chimique de dissociation du peroxyde d'azote sous la pression de 1 atmosphère et à la température de 25°C.

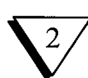
$$\underset{\text{gaz incolore}}{N_2O_4} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{gaz jaune brun}}{2\,NO_2}$$

A l'équilibre, on a une enceinte de volume constant V = 22L, 0,6mole de N_2O_4 et 0,3 mole de NO_2.
On réalise les expériences décrites ci-après et on observe dans chaque cas l'évolution du système vers le nouvel état d'équilibre.
a) On retire x moles ($x < 0,3$) de NO_2. Comment évolue le système ? Justifier.
b) On élève la température ; on remarque une augmentation de l'intensité de la coloration ; que peut-on dire quant au caractère énergétique de la réaction de dissociation ? Justifier.
c) On augmente la pression, le mélange gazeux devient incolore. Indiquer les effets de variation de la pression sur les réactions (1) et (2). Justifier.

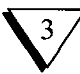
Corrigé



1- b-
2- c-
3- a- car le nombre total de moles gazeuses reste inchangé.
4- c- dans le sens inverse qui est endothermique.



1- vrai
2- vrai
3- vrai
4- faux
5- faux
6- faux



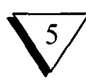
1- Dans le sens direct qui est endothermique.
2- Dans le sens qui augmente le nombre total de moles gazeuses : c'est le sens inverse.
3- L'équilibre n'est pas modifié car le catalyseur est un facteur cinétique et non pas un facteur d'équilibre.
4- a- L'équilibre se déplace dans le sens direct qui consomme N_2.
b- L'équilibre se déplace dans le sens inverse : sens qui consomme NH_3.

4

$$N_2O_{2(g)} \underset{(-1)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} 2\,NO_{(g)}$$

θ_1 ; $\tau_1 = 0{,}53$
$\theta_2 > \theta_1$ $\tau_2 = 0{,}27$
1- On sait que le sens (1) favorise l'augmentation de τ et le sens (-1) favorise la diminution de τ.
$\theta_2 > \theta_1$ et $\tau_2 > \tau_1$
Donc l'augmentation de la température a provoqué une diminution de τ, donc le déplacement de l'équilibre dans le <u>sens (-1).</u>
Or d'après la loi de modération, toute augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens <u>endothermique</u>. Donc le sens (-1) est endothermique et le sens (1) (la réaction étudiée) est exothermique.

2- a- L'équilibre se déplace dans le sens direct, sens qui augmente le nombre total de moles gazeuses.
b- L'équilibre se déplace dans le sens (-1), sens endothermique pour s'opposer à l'augmentation de la température.



1- a-

Equation de la réaction		$4HCl_{(g)} + O_2 \rightleftarrows 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$			
Etat du système	Avancement x (mol)	n_{HCl}	n_{O_2}	n_{Cl_2}	n_{H_2O}
$t=0$	0	3	0,6	0	0
$t \neq 0$	x	$3-4x$	$0,6-x$	$2x$	$2x$
t_{final}	x_f	$3-4x_f$	$0,6-x_f$	$2x_f$	$2x_f$

b- A l'équilibre $n_{(H_2O)éq} = 2x_f = 0,32$ mol

$$\Rightarrow x_f = x_{éq} = \frac{0,32}{2} = 0,16 \text{ mol}$$

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

$$\frac{n_{HCl}}{4} = \frac{3}{4} = 0,75$$

$$\frac{n_{O_2}}{1} = 0,6$$

$\frac{n_{O_2}}{1} < \frac{n_{HCl}}{4}$ => O_2 limitant ; si la réaction était totale et $n_{(O_2)f} = 0,6 - x_{max} = 0$

=> $x_{max} = 0,6$ mol

$$\Rightarrow \tau_f = \frac{0,16}{0,6} = 0,26$$

c- Composition du mélange à l'équilibre.

$n_{O_2} = 0,6 - x_f\, 0,6 - 0,16 = 0,44$ mol

$n_{HCl} = 3 - 4x_f = 3 - 4x0,16 = 2,36$ mol

$n_{H_2O} = 0,32$ mol

$n_{Cl_2} = 2x_f = 0,32$ mol

2- a- Le nombre de moles de HCl était 2,36 mol après chauffage le nombre devient égale à 2 moles, donc le nombre de mole de HCl a diminué et le sens (1) consomme HCl donc le système a évolué dans le sens direct (1).
b- L'augmentation de la température à déplacé l'équilibre dans le sens (1) or d'après la loi de modération toute augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique donc le sens direct est endothermique.

3- a- Il faut diminuer la pression, pour que l'équilibre se déplace dans le sens qui augmente le nombre total de moles gazeuses : le sens 2 ; sens qui produit O_2.
b- Le sens direct est endothermique
Le sens inverse est alors exo pour favoriser la formation de O_2. Il faut déplacer l'équilibre dans le (-1) qui est exo, donc il faut abaisser la température à pression constante.

6

1- a- $2SO_{3(g)} \underset{(-1)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} 2\,SO_{2(g)} + O_{2(g)}$

$t = 0$	2 mol	0	0
$t_{éq}$	$2 - x_{éq}$	$2x_{éq}$	$x_{éq}$

$n_{(SO_3)restant} = 2 - 2x_{éq} = 1{,}8 \Rightarrow x_{éq} = 0{,}1$ mol

Composition du système à l'équilibre :

$n_{O_2} = x_{éq} = 0{,}1$ mol

$n_{(SO_2)restant} = 2x_{éq} = 0{,}2$ mol

$n_{SO_3} = 1{,}8$ mol

b- $\tau_1 = \dfrac{x_f}{x_{max}}$

Si $x = x_{max} \Rightarrow n_{(SO_3)final} = 2 - 2x_{max} = 0$

$\Rightarrow x_{max} = 1$ mol

$\Rightarrow \tau_1 = \dfrac{0{,}1}{1} = 0{,}1$

2- a- $\tau_2 = \dfrac{x_{(f)2}}{x_{max}}$

$n_{(g)} = n_{SO_3} + n_{SO_2} + n_{O_2}$

$= 2 - x_{(f)2} + 2x_{(f)2} + x_{(f)2} = 2{,}31$

$= 2 - x_{(f)2} = 2{,}31$

$\Rightarrow x_{(f)2} = 0{,}31$mol

$\Rightarrow \tau_2 = \dfrac{0{,}31}{1} = 0{,}31$

b- $\theta_2 > \theta_1 \Rightarrow \tau_2 > \tau_1$

L'augmentation de la température a fait augmenter τ donc l'équilibre s'est placé dans le sens direct (sens (1))

Or d'après la loi de modération, toute augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique. Donc le sens (1) est endothermique et le sens (-1), sens de synthèse de SO_3, est exothermique.

3- a- lorsqu'on diminue brusquement le volume, la pression augmente, donc l'équilibre se déplace dans le sens qui diminue le nombre total de moles gazeuses.

=> Le nombre de moles est inférieur à 2,31.

b- Si on augmente la température, l'équilibre se déplace dans le sens endo, ici le sens (1) qui augmente le nombre de moles gazeuses donc le nombre de moles gazeuses donc le nombre e mole est supérieur à 2,31 mol.

7

1-

	Fe^{3+} +	SCN^- ⇄	$FeSCN^{2+}$
t = 0	n_1	n_2	0
$t_{éq}$	$(n_1 - x_{éq})$	$(n_2 - x_{éq})$	$x_{éq}$

$n_1 = C_1V_1 = 10^{-3} x1 = 10^{-3}$ mol

$n_2 = 0{,}0909$ mol

$x_{éq} = [FeSCN^{2+}]xV = 9\ 10^{-4}$ mol

$$K = \frac{\left[FeSCN^{2+}\right]_{éq}}{\left[Fe^{3+}\right]_{éq}\left[SCN^-\right]_{éq}} = \frac{V\times n_{(FeSCN^{2+})}}{n_{(Fe^{3+})}\times n_{(SCN^-)}}$$

$$= \frac{1\times 9.10^{-4}}{\left(10^{-3}-9.10^{-4}\right)\left(0{,}0909-9.10^{-4}\right)} = 100$$

2- On augmente la quantité de Fe^{3+} sans de volume ce qui provoque une augmentation de $[Fe^{3+}]$ d'où l'équilibre se déplace (d'après la loi de modération) dans le sens qui consomme Fe^{3+} donc dans le sens (1) qui produit $FeSCN^{2+}$ de couleur rouge sang donc l'intensité de la couleur rouge sang augmente.

3-	Fe^{3+} +	SCN^- $\underset{(-1)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}}$	$FeSCN^{2+}$
t' = 0	$(10^{-3}+5.10^{-4}-9.10^{-4})$	$(0{,}0909 - 9.10^{-4})$	9.10^{-4}

Calculons la valeur de la fonction Π des concentrations.

$$\Pi = \frac{\left[FeSCN^{2+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]\left[SCN^-\right]} = \frac{V\times n_{(FeSCN^{2+})}}{n_{(Fe^{3+})}\times n_{(SCN^-)}}$$

$$= \frac{2\times 9.10^{-4}}{1{,}5.10^{-4}\times 0{,}09} = 133{,}33$$

Π > K => le système évolue dans le sens (-1)

$$\Rightarrow \quad Fe^{3+} \quad + \quad SCN^- \underset{(-1)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} FeSCN^{2+}$$

t' =	0 1,5.10^{-4}	0,09	9.10^{-4}
$t_{éq}$	(1,5.10^{-4} + x)	(0,09 + x)	(9.10^{-4} – x)

$$K = \frac{[FeSCN^{2+}]_{éq}}{[Fe^{3+}]_{éq}[SCN^-]_{éq}} = \frac{V \times n_{(FeSCN^{2+})}}{n_{(Fe^{3+})} \times n_{(SCN^-)}}$$

$$= \frac{2 \times (9.10^{-4} - x)}{(1,5.10^{-4} + x)(0,09 + x)} = 100$$

$\Rightarrow 50x^2 + 5,5075x - 2,25.10^{-4} = 0$

$\Delta = 30,375 \qquad \sqrt{\Delta} = 5,511$

$$x_1 = \frac{-5,5075 + 5,511}{100} = 3,5.10^{-5}$$

$X_2 < 0$ à rejeter

$$\Rightarrow [FeSCN^{2+}] = \frac{n_{(FeSCN^{2+})}}{V} = \frac{9.10^{-4} - 3,5.10^{-5}}{2}$$

$$\boxed{[FeSCN^{2+}] = 4,32\ 10^{-4}\ mol.L^{-1}}$$

8

$$N_2O_{4(g)} \underset{(-1)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} 2NO_{2(g)}$$

$t_{éq}$	0,6 mol	0,3 mol

a- On retire x moles de NO_2 => la concentration de NO_2 diminue => l'équilibre se déplace dans le sens direct ; sens qui produit NO_2 pour s'opposer à la diminution de [NO_2].

b- On augmente la température, l'intensité de la coloration augmente => la concentration de NO_2 augmente => l'équilibre s'est déplacé dans le sens (1) qui est donc endothermique car d'après la loi de modération toute augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique.

c- L'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre total de moles gazeuses.

Application de la loi d'action de Masse aux réactions Acide - Base

RAPPEL DU COURS

❖ **Rappels:**

➢ **Les acides et les bases selon Bronsted**

Un **monoacide** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de libérer un proton (ion hydrogène H^+) au cours d'une réaction chimique.

$$\mathbf{AH} \leftrightharpoons A^- + H^+$$

Une **monobase** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, pouvant **capter** un proton (ion hydrogène H^+) au cours d'une réaction chimique

$$\mathbf{B} + H^+ \leftrightharpoons BH^+$$

➢ **Réaction Acide-Base**

Une réaction acide-base est une transformation chimique au cours de laquelle il se produit un transfert d'ion H^+ entre la forme acide d'un couple acide/base et la forme basique d'un autre couple acide/base : soit

$$AH + B \leftrightharpoons A^- + BH^+$$

Cette réaction met en jeu les deux couples acide / base (AH / A^-) et (BH^+ / B).

❖ **La loi d'action de masse** : **Comparaison des acides et des bases** :

Soit la réaction :

$$\mathbf{Acide_1 + Base_2 \leftrightharpoons Base_1 + Acide_2}$$ mettant en jeu les couples acide /base

(**$Acide_1$/ $Base_1$**) et (**$Acide_2$/ $Base_2$**),

La loi d'action de masse s'écrit $$\mathbf{K} = \frac{[\mathbf{Base1}]_{éq} . [\mathbf{Acide2}]_{éq}}{[\mathbf{Acide1}]_{éq} . [\mathbf{Base2}]_{éq}} .$$

➢ Si **K > 1** : l'**Acide1** est plus fort que l'**Acide2** ; la **Base2** est plus forte que la **Base1**.

➢ Si **K < 1** : l'**Acide2** est plus fort que l'**Acide1** ; la **Base1** est plus forte que la **Base2**.

➢ Si **K = 1** : l'**Acide1** et l'**Acide2** sont de même force ; il en est de même pour la **Base1** et la **Base2**.

Donc, **l'acide le plus fort** est **conjugué à la base la plus faible**.

❖ **Conditions d'évolution spontanée** :

Pour prévoir le sens d'évolution spontané, il suffit de calculer π qu'on compare à **K** :

- Si $\pi < K$: la réaction **directe** se produit spontanément.
- Si $\pi > K$: la réaction **inverse** se produit spontanément.
- Si $\pi = K$: pas de réaction possible spontanément ; le système est **en équilibre dynamique.**

❖ **Constante d'acidité K_a et pK_a :**

- Le couple de référence est H_3O^+/ H_2O
- Soit la réaction : $AH + H_2O \leftrightharpoons A^- + H_3O^+$.

Cette réaction met en jeu les deux couples (AH/A^-) et (H_3O^+/ H_2O).

La constante d'équilibre relative à cette réaction est appelée **constante d'acidité** et notée K_a.

$$K_a = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[AH]}$$

(Ka ne dépend que de la température).

- $K_a (H_3O^+/ H_2O) = 55,35$
- **Par définition,** $pK_a = -\log K_a \Leftrightarrow K_a = 10^{-pKa}$
- $pK_a (H_3O^+/ H_2O) = -1,74$
- la constante d'acidité d'un couple acide-base renseigne sur la tendance plus au moins grande qu'à l'acide correspondant à céder un ion hydrogène à l'eau.
- Un **acide** est d'autant plus fort que la valeur de sa constante d'acidité K_a **est grande** et que la valeur de son pK_a **est faible**.
- Plus un acide est **fort**, plus sa base conjuguée est **faible**.
- **Un acide fort** (sous entendu dans l'eau) est un acide **plus fort** que H_3O^+ **pka<-1,74**
- **Un acide inerte** est un acide nettement **moins fort** que H_2O **pka>** 15.74
- **Un acide faible est** un acide **plus fort** que H_2O **mais moins fort que** H_3O^+.

V / **Constante de basicité K_b et pK_b :**

- Le couple de référence H_2O/ OH^-
- Soit la réaction : $B + H_2O \leftrightharpoons BH^+ + OH^-$.

Cette réaction met en jeu les deux couples (BH^+/B) et (H_2O/ OH^-) .

La constante d'équilibre de relative à cette réaction est appelée **constante de basicité** et notée K_b .

$$K_b = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]}$$

(K_b ne dépend que de la température) .

- $K_b(H_2O/ OH^-) = 55,35$
- **Par définition,** $pK_b = -\log K_b \Leftrightarrow K_b = 10^{-pKb}$

- **$pK_b(H_2O/ OH^-) = -1,74$**

- la constante de basicité d'un couple acide-base renseigne sur la tendance plus au moins grande qu'à la base correspondante à fixer un ion hydrogène provenant de l'eau.
- Une **base** est d'autant plus **forte** que la valeur de sa constante de basicité **K_b est grande** et que la valeur de son **pK_b est faible.**
- Plus une base est **forte**, plus son acide conjugué est **faible**.
- **Une base forte** (sous entendu dans l'eau) est une base **plus forte** que **OH^-**.
- **Une base inerte** est une base nettement **moins forte** que **H_2O**
- **Une base faible est** une base **plus forte** que **H_2O mais moins forte que OH.**

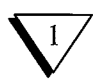
VI / Relation entre Ka et Kb pour un couple acide/base :

$$\boxed{K_a \cdot K_b = Ke} = 10^{-14} \text{ à } 25°C.$$

$$\boxed{pK_a + pK_b = pK_e} = 14 \text{ à } 25°C.$$

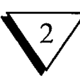
Avec $\boxed{pK_e = -\log K_e \Leftrightarrow K_e = 10^{-pKe}}$

Enoncé



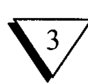
Choisir la ou (les) bonne (s) réponse (s).

1) Une réaction acide-base est une réaction
a- Très lente
b- Moyennement lente
c- Rapide
2) Pour comparer la force des acides on utilise comme couple de référence :
a- H_2O/OH^-
b- H_3O^+/H_2O
c- H_3O^+/OH^-
3) La base conjuguée d'un acide faible est :
a- Forte
b- Faible
c- Inerte
4) **Une base faible est une base :**
a- Plus faible que H_2O
b- Plus faible que OH^-
c- Plus faible que la soude.
5) **Un acide inerte est un acide :**
a- Plus faible que H_3O^+
b- Plus faible que H_2O
c- Plus faible que l'acide éthanoïque



Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1- La base conjuguée d'un acide faible est une base forte.
2- Une réaction acide –base correspond à un transfert d'électrons.
3- La base conjuguée d'un acide faible est une base faible.
4- La base conjuguée d'un acide faible est une base inerte.
5- Une réaction acide –base correspond à un transfert de protons.
6- Un acide faible est un acide moins fort que H_2O et moins fort que H_3O^+
7- En solutions aqueuses l'acide le plus fort est H_3O^+
8- En solutions aqueuses la base la plus forte est OH^-



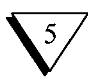
L'acide sulfureux (H_2SO_3) réagit avec les ions phosphate PO_4^{3-} selon la réaction d'équation $\mathbf{PO_4^{3-} + H_2SO_3 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + HSO_3^-}$

1- Montrer que cette réaction est une réaction acide-base.

2- Dégager les deux couples acide-base mis en jeu et écrire les équations formelles correspondantes.
3- Ecrire l'expression de la constante d'équilibre relative à cette réaction.



1- a-Ecrire l'équation de la réaction de l'eau avec les bases Cl^- et NH_3
b- Ecrire l'expression usuelle de la loi d'action de masse pour chaque équation écrite.
2- a-Ecrire l'équation de la réaction de l'eau avec les acides HCl et NH_4^+
b- Ecrire l'expression usuelle de la loi d'action de masse pour chaque équation écrite.



1°) Compléter le tableau suivant à 25°C :

Couple acide/base	Ka	pKa	Kb	pKb
......./HPO_4^{2-}				6,8
$C_6H_8O_6$/.......			$1,12.10^{-10}$	
......./PO_4^{3-}		12,4		
$C_6H_5NH_3^+$/.......	$2,4.10^{-5}$			

2°) Existe-t-il une entité amphotère dans ce tableau ?
3°) Classer les acides par ordre de force croissante et les bases conjuguées par ordre de force décroissante .



On considère les couples acide/base HSO_4^-/SO_4^{2-} (pKa_1 = 1,94) et HCO_2H/HCO_2^- (pKa_2 = 3,75).
1°) Ecrire l'équation de la réaction acide-base mettant en jeu les deux couples avec HSO_4^- écrit à gauche.
2°) Comparer de deux manières la force des acides et des bases.
3°) Quelle réaction se produit spontanément dans les systèmes (S_1) et (S_2) dont la composition est la suivante :
a) Système (S_1):

$[HSO_4^-]$ = 0,1 mol.L^{-1} ; $[SO_4^{2-}]$ = 0,01 mol.L^{-1} ; $[HCO_2H]$ = 0,1 mol.L^{-1} et $[HCO_2^-]$=0,001 mol.L^{-1} .

b) Système (S_2):

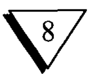
$[HSO_4^-]$ = 0,02 mol.L^{-1} ; $[SO_4^{2-}]$ = 0,004 mol.L^{-1} ; $[HCO_2H]$ = 0,5 mol.L^{-1} et $[HCO_2^-]$=0,0005 mol.L^{-1}.



On donne le tableau suivant.

Acide	NH_4		C_6H_5COOH	
Base				$C_2H_5NH_2^+$
pK_a	9,2	-1,74	4,2	
K_b				3,16 10^{-6}
Couple acide/ base		H_3O^+ / H_2O		

1) Reproduire et compléter le tableau ci-dessus.
2) Classer les acides des différents couples par ordre de force croissante.
3) Préciser l'acide le plus fort et la base la plus forte.
4) a- Ecrire l'équation bilan de la réaction mettant en jeu le couple C_6H_5 COOH /C_6H_5 COO$^-$ et NH_4^+ /NH_3 en prend l'acide le plus fort à droite.
b -Calculer la constante d'équilibre de la réaction.



On considère la réaction chimique d'équation :

$HSO^-_4 + HCO^-_3 \rightleftarrows SO^{2-}_4 + H_2CO_3$

La constante d'équilibre relative à cette réaction est **K = 3,98.10^5**

1°) a – Définir un acide ; une base d'après la théorie de Bronsted.
b – Donner les couples acide–base mis en jeu dans cette réaction.
c – Comparer la force des deux acides dans ces deux couples et déduire celle des deux bases conjuguées.

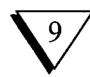
2°) Sachant que la constante d'acidité du couple qui contient l'entité HSO^-_4 est **Ka_1 = 1,15.10^{-2}**.
Calculer la constante d'acidité Ka_2 de l'autre couple mis en jeu dans la réaction.

3°) On considère le système chimique formé par les quatre espèces précédentes de concentration

$\left[HSO_4^-\right] = \left[HCO_3^-\right] = 10^{-2}$ mol . L^{-1} ; $\left[SO_4^{2-}\right] = \left[H_2CO_3\right] = 10^{-1}$ mol . L^{-1}

a – Dans quel sens évolue le système ? Justifier.

b – Déterminer la composition du mélange lorsque le système atteint son nouvel état d'équilibre.

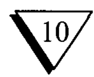


1. Donner les couples acide-base qui montrent que $\mathbf{HC_2O_4^-}$ est amphotère.
2. Soient les couples acide-base suivants :

C_1 : $H_2C_2O_4$ / ……

C_2 : ……../ F^-

a) Compléter ces couples.
b) Soit la réaction entre l'acide du couple $\mathbf{C_1}$ et la base du couple $\mathbf{C_2}$.
b_1- Ecrire son équation chimique.
b_2- Donner l'expression de sa constante d'équilibre **K** en fonction des différentes concentrations.
b_3- Sachant que **K = 88,** comparer les forces des acides et des bases des deux couples.
3. Soit $\mathbf{Kb_1}$ la constante de basicité du premier couple et $\mathbf{pKa_2 = 3,2}$ pour le deuxième couple.
a) Exprimer K en fonction de $\mathbf{Kb_1}$, $\mathbf{Ka_2}$ **et Ke.**
b) calculer $\mathbf{Kb_1}$.
c) Retrouver l'acide le plus fort et la base la plus forte.
On donne : Ke = 10^{-14}.



On donne: $Ke=10^{-14}$

On considère les couples acide/base suivants: (A_1 / CH_3NH_2) de $pKa_1 = 10,7$ et (C_6H_5OH / B_2) de $pKa_2 = 10$

1– Donner les formules de A_1 et B_2 et comparer les forces des acides des deux couples.

2 – Ecrire l'équation de la réaction de la méthylamine CH_3NH_2 avec l'eau. Calculer la valeur de la constante c'équilibre K_1 de cette réaction.

3 – a- Calculer la constante d'équilibre K de la réaction entre CH_3NH_2 et C_6H_5OH.

b- On mélange en solution aqueuse 0,1mol de chacune des entités des deux couples.

Calculer les quantités de matière de CH_3NH_2 et de A_1 a l'équilibre dynamique.

c- Déduire la molarité de H_30^+ dans la solution obtenue.

4 – Dans une autre expérience, on fat réagir l'acide NH_4^+ avec la méthylamine CH_3NH_2. La constante d'équilibre de cette réaction est $K_2 = 31,6$.

a – Comparer les forces des acides C_6H_5OH et NH_4^+.Justifier.

b – On mélange 0,1mol de C_6H_5OH ; 0,2mol de NH_3 ; 0,2 mol de $C_6H_5O^-$ et 0,1 mol de NH_4^+.

b_1- Calculer la valeur de la fonction π des concentrations de ce système.
b_2 -Dans quel sens le système évolue-il spontanément ? Justifier.



Dans le tableau ci-dessous on donne les valeurs à 25°C, des pKa de quelques couples acide/base.

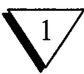
Couple acide/base	CH_3-COOH / CH_3-COO^-	NH_4^+/ NH_3	HCOOH/HCOO
pKa	4 ,8	9,2	3 ,8

1- Classer en le justifiant, par force croissante les acides entre eux et les bases entre elles.
2- On fait réagir à 25 °C, l'acide méthanoïque HCOOH avec l'ammoniac NH_3.
Ecrire l'équation de cette réaction.
3- On désigne par K_{a1} et K_{a2} respectivement les constantes d'acidités des couples $HCOOH/HCOO^-$ et NH_4^+ / NH_3.
a) Montrer que la constante d'équilibre de la réaction qui se produit s'écrit : $k=\frac{K_{a1}}{K_{a2}}$.
b) Calculer la valeur de la constante K.
4- A 25°C, les espèces chimiques présentes dans un mélange (A), ont les concentrations suivantes : $[NH_3] = 0,1$ mol.L^{-1} ; $[HCOO^-] = 0,02$ mol.L^{-1}; $[NH_4^+] = 0,5$ mol.L^{-1} et $[HCOOH] = 0,04$ mol.L^{-1}.
Déterminer la réaction possible spontanément dans le mélange (A).



L'acide dichloroéthanoîque $Cl_2CHCOOH$ réagi avec la base aniline $C_6H_5NH_2$ selon l'équation suivante :
$Cl_2CHCOOH + C_6H_5NH_2 \rightleftharpoons Cl_2CHCOO^- + C_6H_5NH_3^+$
A l'instant initial on mélange un volume v_1= 0.2L de solution aqueuse d'acide dichloroéthanoîque de concentration C_1= 1mol.L^{-1} et un volume v_2 = 1L de solution aqueuse d'aniline de concentration C_2 = 0,2 mol.L^{-1}. Quand l'équilibre s'établit il se forme 19,6 10^{-2}mol d'ion anilinium $C_6H_5NH_3^+$.
1- a) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
b) déterminer la composition molaire du mélange à l'équilibre.
2- Calculer la constante d'équilibre K de la réaction.
3- Comparer les forces des acides $Cl_2CHCOOH$ et $C_6H_5NH_3^+$
4- Le pKa de l'acide $Cl_2CHCOOH$ est pKa_1 = 1,3.
Déterminer pKa_2 du couple acide-base ($C_6H_5NH_3^+$/ $C_6H_5NH_2$).

Corrigé



1- c- rapide 2- b- H_3O^+/H_2O 3 - b- faible
4- b- plus faible que OH^- 5- b- plus faible que H_2O



1- Faux : c'est une base faible 2- Faux : transfert de protons (H^+)
3- Vrai 4- Faux 5- Vrai
6- Faux : un acide faible est moins fort que H_3O^+ et plus fort que H_2O
7- Faux 8- Faux

3

$$PO_4^{3-} + H_2SO_3 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + HSO_3^-$$

1- PO_4^{3-} gagne un proton H^+ selon :

$$PO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HPO_4^{2-}$$

H_2SO_3 perd un proton H^+ selon :

$$H_2SO_3 + H^+ \rightleftharpoons HPO_4^{2-}$$

Il y a un transfert de protons => c'est une réaction acide base.

2- Les couples PO_4^{3-}/HPO_4^2 et H_2SO_3/HSO_3^-

Equations formelles

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$

Et $$PO_4^{3-} \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^2$$

3- $$K = \frac{[HSO_3^-]_{éq}[HPO_4^{2-}]_{éq}}{[H_2SO_3]_{éq}[PO_4^{3-}]_{éq}}$$

4

1- a- $Cl^- + H_2O \rightleftharpoons HCl + OH^-$

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

b- $$K_1 = \frac{[HCl]_{éq}[OH^-]_{éq}}{[Cl^-]_{éq}} = K_{b1}$$

$$K_2 = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3^-]} = K_{b2}$$

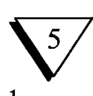
K_b = constante de basicité

2- a- $HCl^- + H_2O$ $Cl^- + H_3O$

$NH_4 + H_2O \qquad NH_3 + H_3O$

b- $K_1 = \dfrac{\left[H_3O^+\right]_{éq}\left[Cl^-\right]_{éq}}{\left[HCl\right]_{éq}} = K_{a1}$

$K_2 = \dfrac{\left[H_3O^+\right]\left[NH_3\right]}{\left[NH_4^+\right]} = K_{a2}$



1-

Couple acide/base	K_a	pK_a	K_b	pK_b
$H_2PO_4^{2-} / HPO_4^{2-}$	$6{,}3\ 10^{-8}$	7,2	$1{,}58\ 10^{-7}$	6,8
$C_6H_8O_6 / C_6H_7O_6^-$	$8{,}91\ 10^{-5}$	4,05	$1{,}12\ 10^{-10}$	9,95
HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}	$3{,}98\ 10^{-13}$	12,4	$2{,}51\ 10^{-2}$	1,6
$C_6H_5NH_3^{3+} / C_6H_5NH_2$	$2{,}4\ 10^{-5}$	4,62	$4{,}168\ 10^{-10}$	9,38

Sachant que $pK_a = -\log k_a \iff K_a = 10^{-pK_a}$

$pK_b = -\log k_b \iff K_b = 10^{-pK_b}$

$pK_a + pK_b = pKe = 14$ et $K_a \times K_b = K_e = 10^{-14}$

2- Oui, HPO_4^{2-}

3- L'acide le plus fort est celui qui le K_a le plus élevé et le pK_a le plus faible.

$pK_a = 12{,}4$ — $pK_a = 7{,}2$ — $pK_a = 4{,}62$ — $pK_a = 4{,}05$ → acidité croissante

HPO_4^{2-} — $H_2PO_4^{2-}$ — $C_6H_5NH_3^{3+}$ — $C_6H_8O_6$

La base la plus forte est celle qui le K_b le plus faible et le pK_a le plus fort.

$pK_b = 1{,}6$ — $pK_b = 6{,}8$ — $pK_b = 9{,}38$ — $pK_a = 9{,}95$ → acidité décroissante

PO_4^{3-} — HPO_4^{2-} — $C_6H_5NH_2$ — $C_6H_7O_6^-$

6

HSO_4^- / SO_4^{2-} $\qquad pK_{a1} = 1{,}94$

HCO_2H / HCO_2^- $\qquad pK_{a2} = 3{,}75$

1- $HSO_4^- + HCO_2^- \rightleftarrows SO_4^{2-} + HCO_2H$

Acide 1 + base 2 $\rightleftarrows$ base 1 + acide 2

2- Première méthode : selon la valeur du pK_a

- Le couple qui ale pK_a le plus petit possède l'acide le plus fort.

$pK_{a1} < pK_{a2} \Rightarrow HSO_4^-$ est plus fort que HCO_2H.

- Le couple qui a le pK_b le plus petit possède la base la plus forte.

$pK_{b1} = pK_e - pK_{a1} = 14 - 1{,}94 = 12{,}6$
$pK_{b2} = pK_e - pK_{a2} = 14 - 3{,}75 = 10{,}25$
$pK_{b2} < pK_{b1}$ => HCO_2^- est plus forte que SO_4^{2-}

Conclusion : le couple qui a l'acide le plus forte possède la base la plus faible.

Deuxième méthode : selon la valeur de la constante d'équilibre.

$$K = \frac{[SO_4^{2-}]_{éq}[HCO_2H]_{éq}}{[HSO_4^-]_{éq}[HCO_2^-]_{éq}}$$

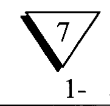
$$\text{Or } K_{a1} = \frac{[SO_4^{2-}]_{éq}[H_3O^+]_{éq}}{[HSO_4^-]_{éq}} \;;\; K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{éq}[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$$

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{pK_{a2}-pK_{a1}} = 64{,}56$$

K > 1 les entités de gauches sont plus fortes que celles de droite <=> HSO_4^- est plus fort que et HCO_2^- est plus forte que SO_4^{2-}.

3- a- $\Pi = \frac{[SO_4^{2-}][HCO_2H]}{[HSO_4^-][HCO_2^-]} = \frac{10^{-2} \times 10^{-1}}{10^{-1} \times 0{,}001} = 10$

$\Pi < K$ => le sens (-1) est possible spontanément.



1- a-

Acide	NH_4	H_3O^+	C_6H_5COOH	$C_2H_5NH_3^+$
Base	NH_3	H_2O	$C_6H_5COO^-$	$C_2H_5NH_2^+$
pK_a	9,2	-1,74	4,2	8,52
K_b	$1{,}58\ 10^{-5}$	$5{,}62\ 10^{-15}$	$1{,}58\ 10^{-10}$	$3{,}16\ 10^{-6}$
Couple acide/ base	NH_4 / NH_3	H_3O^+ / H_2O	$C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$	$C_2H_5NH_3^+ / C_2H_5NH_2^+$

$pK_a + pK_b = 14$ à 25°C
$K_a \times K_b = K_e$; $pK_a = -\log K_a$; $K_a = 10^{-pKa}$
$pK_b = -\log K_b$; $K_b = 10^{-pKb}$

2- L'acide le plus fort possède le pK_a le plus petit ou le K_a le plus grand.

NH_4^+ — $C_2H_5NH_3^+$ — C_6H_5COOH — H_3O^+ → acidité croissante

3- a- $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$ et NH_4^+/NH_3

$$C_6H_5COOH + NH_3 \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + NH_4^+$$

b- $K = \dfrac{[C_6H_5COO^-]_{éq}[NH_4^+]_{éq}}{[C_6H_5COOH]_{éq}[NH_3]_{éq}}$

$$K_{a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)} = \frac{[H_3O^+]_{éq}[C_6H_5COO^-]_{éq}}{[C_6H_5COOH]_{éq}} = K_{a1}$$

$$K_{a(NH_4^+/NH_3)} = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = K_{a2}$$

$$\Rightarrow K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{pK_{a2}-pK_{a1}} = 10^{9,2-4,2}$$

$$\Rightarrow K = 10^5$$

8

$$HSO_4^- + HCO_3^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_2CO_3$$

$K = 3{,}98\ 10^5$

1- a- Un monoacide est une entité chimique électriquement chargée ou non, capable de libérer un proton (H^+) au cours d'une réaction chimique

- Une monobase est une entité chimique chargé ou non capable de capter un proton (ion H^+) au cours d'une réaction chimique.

b- HSO_4^-/SO_4^{2-} ; H_2CO_3/HCO_3^-

K > 1 les entités du premier membre sont plus fortes que celles du second membre.

=> HSO_4^- est un acide plus fort que H_2CO_3 et HCO_3^- est une base plus forte que SO_4^{2-}

2- $K_{a1} = \dfrac{[H_3O^+]_{éq}[SO_4^{2-}]_{éq}}{[HSO_4^-]_{éq}} = K_{a1}$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

Or $K = \dfrac{[H_2CO_3][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-][HCO_3^-]} = \dfrac{K_{a1}}{K_{a2}}$

$$\Rightarrow \Rightarrow K_{a2} = \frac{K_{a1}}{K} = \frac{1{,}15.10^{-2}}{3{,}98.10^5} = 2{,}88.10^{-8}$$

3- a- $\Pi = \dfrac{[H_2CO_3]_{éq}[SO_4^{2-}]_{éq}}{[HSO_4^-]_{éq}[HCO_3^-]_{éq}} = \dfrac{10^{-1}.10^{-1}}{10^{-2}.10^{-2}} = \dfrac{10^{-2}}{10^{-4}}$

$\Pi = 100 < 3{,}98\ 10^5$

$\Pi < K \Rightarrow$ le sens (1) est possible spontanément.

b-	HSO_4^-	+	HCO_3^-	$\rightleftarrows$	SO_4^{2-}	+	H_2CO_3
t = 0	10^{-2}		10^{-2}		10^{-1}		10^{-1}
$t_{éq}$	$(10^{-2} - y_{éq})$		$(10^{-2} - y_{éq})$		$(10^{-1} + y_{éq})$		$(10^{-1} + y_{éq})$

y = l'avancement volumique

A l'équilibre dynamique

$$K = \frac{(10^{-1}+y_{éq})(10^{-1}+y_{éq})}{(10^{-2}-y_{éq})(10^{-2}-y_{éq})} = \frac{(10^{-1}+y_{éq})^2}{(10^{-2}-y_{éq})^2}$$

$$\Rightarrow \frac{10^{-1}+y_{éq}}{10^{-2}-y_{éq}} = \sqrt{K} \Rightarrow 10^{-1}+y_{éq} = 10^{-2}\sqrt{K} - \sqrt{K}\ .\ y_{éq}$$

$$\Rightarrow y_{éq}(\sqrt{K}+1) = 10^{-2}\sqrt{K} - 10^{-1}$$

$$\Rightarrow y_{éq} = \frac{10^{-2}\sqrt{K} - 10^{-1}}{\sqrt{K}+1} = \frac{10^{-2}\sqrt{3{,}98\ 10^5} - 10^{-1}}{\sqrt{3{,}98\ 10^5}+1} = \frac{630{,}77.10^{-2}}{631{,}87}$$

$$= 0{,}998.10^{-2} \simeq 10^{-2}\ mol.L^{-1}$$

Composition finale

$[SO_4^{2-}] = 10^{-1} + y_{éq} = 10^{-1} + 10^{-2} = 11\ .10^{-2}\ mol.L^{-1}$

$[H_2CO_3] = 11\ .10^{-2}\ mol.L^{-1}$

$[HSO_4^-] = 10^{-2} - y_{éq} \simeq 0$

$[HCO_3^-] = 10^{-2} - y_{éq} \simeq 0$

La réaction peut être considérée comme totale.

9

1- $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$ et $HC_2O_4^- / C_2O_4^{2-}$

2- a- C1 : $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$

C2 : HF/F-

b-1- $H_2C_2O_4 + F^- \rightleftarrows HC_2O_4^- + HF$

b-2- $K = \dfrac{\left[HC_2O_4^-\right]_{éq}\left[HF\right]_{éq}}{\left[H_2C_2O_4\right]_{éq}\left[F^-\right]_{éq}}$

b-3- K = 88 > 1 => $H_2C_2O_4$ est un acide plus fort que HF

F- est une base plus forte que $HC_2O_4^-$

3- a- $K = \dfrac{K_{a(H_2C_2O_4/HC_2O_4^-)}}{K_{a(HF/F^-)}} = \dfrac{K_{a1}}{K_{a2}}$

Or $K_{a1} = \dfrac{K_e}{K_{b1}}$ => $K = \dfrac{K_e}{K_{a1} \times K_{a2}}$

b- $K_{b1} = \dfrac{K_e}{K \times K_{a2}} = \dfrac{10^{-14}}{88 \times 10^{-3,2}}$

$K_{b1} = 1,8 .10^{-13}$

c- $pKa_2 = 3,2$

$K_{b1} = 1,8\ 10^{-13}$ => $pKb_1 = -\log K_{b1} = 12,74$

$pK_{a1} = pK_e - pK_{b1} = 14 - 12,74 = 1,26$

$pK_{a1} < pK_{a2}$ => l'acide 1 ($H_2C_2O_4$) est plus fort que l'acide 2 (HF)

10

A_1/CH_3NH_2 ; $pK_{a1} = 10,7$

C_6H_5OH/B_2 ; $pK_{a2} = 10$

1- $A_1 = CH_3NH_3^+$

$B_2 = C_6H_5O^-$

$pK_{a2} < pK_{a1}$ => l'acide 2 (C_6H_5OH) est plus fort que l'acide 1 $CH_3NH_3^+$

2- $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$

$K_1 = \dfrac{\left[OH^-\right]_{éq}\left[CH_3NH_3^+\right]_{éq}}{\left[CH_3NH_2\right]_{éq}} = K_{b1}$ (forme usuelle de la loi d'action de masse)

$K_1 = K_{b1} = 10^{-pK_{b1}}$; $pK_{b1} = pK_e - pK_{a1} = 14 - 10,7 = 3,3$

$K_1 = 10^{-3,3} = 5,01 .10^{-4}$

3- a- $CH_3NH_2 + C_6H_5OH \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + C_6H_5O^-$

$K = \dfrac{\left[CH_3NH_3^+\right]\left[C_6H_5OH^-\right]}{\left[CH_3NH_2\right]\left[C_6H_5OH\right]}$

$K_{a1} = \dfrac{\left[CH_3NH_2\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[CH_3NH_3^+\right]}$; $K_{a2} = \dfrac{\left[H_3O^+\right]\left[C_6H_5OH^-\right]}{\left[C_6H_5OH\right]}$

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{pK_{a2}-pK_{a1}}$$

$$K = 10^{10,7-10} = 10^{0,7} = 5$$

$$\boxed{K = 5}$$

b- $CH_3NH_2 + C_6H_5OH \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + C_6H_5O^-$

	CH_3NH_2	C_6H_5OH	$CH_3NH_3^+$	$C_6H_5O^-$
t = 0	0,1 mol	0,1 mol	0,1 mol	0,1 mol
$t_{éq.dy}$	(0,1 – x)	(0,1 – x)	(0,1 + x)	(0,1 + x)

$$\Pi = \frac{[CH_3NH_3^+][C_6H_5OH^-]}{[CH_3NH_2][C_6H_5OH]} = \frac{\frac{0,1}{V}.\frac{0,1}{V}}{\frac{0,1}{V}.\frac{0,1}{V}} = 1$$

$\Pi < K$ => le sens (1) est possible spontanément.

A l'équilibre dynamique

$$K = \frac{(0,1 + x_{éq})^2}{(0,1 - x_{éq})^2} = 5 \Rightarrow \frac{0,1 + x_{éq}}{0,1 - x_{éq}} = \sqrt{5}$$

=> $0,1 + x_{éq} = \sqrt{5}\,.0,1 - \sqrt{5}\,.\,x_{éq}$

=> $x_{éq}\,(1 + \sqrt{5}) = 0,1\,.\sqrt{5} - 0,1$

$$x_{éq} = \frac{\sqrt{5} \times 0,1 - 0,1}{1 + \sqrt{5}} = \frac{0,1236}{3,236} = 0,0382 \text{ mol}$$

Donc $n_{(CH_3NH_2)} = 0,1 - x_{éq} = 0,0618$ mol

$n_{(CH_3NH_3^+)} = 0,1 + x_{éq} = 0,1 + 0,0382 = 0,1382$ mol

4- a- $NH_4^+ + CH_3NH_2 \rightleftharpoons NH_3 + CH_3NH_3^+$

$K_2 = 31,6$

$C_6H_5OH + CH_3NH_2 \rightleftharpoons C_6H_5O^- + CH_3NH_3^+$

$K_1 = 5$

$K_2 > K_1$ => la réaction (2) est plus avancée.

On a la même base $CH_3NH_3^+$ donc l'acide (2) NH_4^+ est plus fort que l'acide (1) C_6H_5OH.

Autrement on calcule $pK_{a(NH_4^+/NH_3)}$ et on le compare $pK_{a(C_6H_5OH)}$

$$K_2 = \frac{[NH_3][CH_3NH_3^+]}{[NH_4^+][CH_3NH_2]} = \frac{K_{a(NH_4^+/NH_3)}}{K_{a(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2)}}$$

=> $K_{a(NH_4^+/NH_3)} = K_2 \times K_{a(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2)}$

$= K_2 \times 10^{-pK_{a1}}$

$= 31{,}6 \times 10^{-10{,}7} = 6{,}30 \cdot 10^{-10}$

$K_{a(NH_4^+/NH_3)} = 9{,}2 = pK_{a3}$

$pK_{a3} < pK_{a1}$ => NH_4^+ est plus fort que C_6H_5OH

b-1- $C_6H_5OH + NH_3 \underset{(-1)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} C_6H_5O^- + NH_4^+$

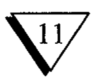
(A_1) (B_3) (B_1) (A_3)

$$K_3 = \frac{[C_5H_5O^-][NH_4^+]}{[C_6H_5OH][NH_3]} = \frac{K_{a1}}{K_{a3}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a3}}} = 10^{pK_{a3}-pK_{a1}}$$

$K_3 = 10^{9{,}2-10{,}7} = 0{,}0316$

$$\Pi = \frac{[C_5H_5O^-][NH_4^+]}{[C_6H_5OH][NH_3]} = \frac{0{,}2 \times 0{,}1}{0{,}1 \times 0{,}2} = 1$$

b-2 $\Pi > K_3$ => le système évolue dans le sens inverse (-1)



1- L'acide le plus fort est celui qui le pK_a le plus petit

NH_4^+	CH_3COOH	$HCOOH$	Acidité Croissante →
$pK_{a2} = 9{,}2$	$pK_{a1} = 4{,}8$	$pK_{a3} = 3{,}8$	

L'acide le plus fort correspond à la base la plus faible car $pK_a + pK_b = pK_e$

$pK_b = pK_e - pK_a$

Si pK_a augmente pK_b diminue.

$HCOO^-$	$CHCOO^-$	NH_3	Basicité Croissante →

2- $HCOOH + NH_3 \rightleftharpoons HCOO^- + NH_4^+$

3- a- $HCOOH/HCOO^-$ => $K_{a1} = \dfrac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$

NH_4^+/NH_3 => $K_{a2} = \dfrac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$

$$K = \frac{[HCOO^-]_{éq}[NH_4^+]_{éq}}{[HCOOH]_{éq}[NH_3]_{éq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a3}}$$

b- $K = \dfrac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a3}}} = 10^{pK_{a3}-pK_{a1}} = 10^{pK_{a2}-pK_{a1}} = 10^{9{,}2-3{,}8} = 10^{5{,}4}$

$K = 2,51\ 10^5$

4- $\Pi = \dfrac{[HCOO^-][NH_4^+]}{[HCOOH][NH_3]} = \dfrac{0,02 \times 0,5}{0,04 \times 0,1} = 2,5$

$\Pi < K$ => la réaction directe est possible spontanément.



1- a-

Equation de la réaction		$Cl_2CHCOOH + C_6H_5NH_2 \rightleftarrows Cl_2CHOO^- + C_6H_5NH_3^+$			
Etat du système	Avancement	$n_{(Cl_2CHOOH)}$	$n_{C_6H_5NH_2)}$	$n_{Cl_2CHCOO^-}$	$n_{C_6H_5NH_3^+}$
$t = 0$	0	n_{01}	n_{02}	0	0
t_{final}	x_f	$n_{01} - 4x_f$	$n_{02} - x_f$	x_f	x_f

$n_{01} = C_1V_1 = 1 \times 0,2 = 0,2$ mol

$n_{01} = C_2V_2 = 0,2 \times 1 = 0,2$ mol

b- $n_{(C_6H_5NH_3^+)f} = x_f = 19,6\ 10^{-2}$ mol

Composition du mélange à l'équilibre

$n_{(Cl_2CHCOO^-)} = n_{(C_6H_5NH_3^+)} = x_f = 19,6\ .10^{-2}$ mol

$n_{(Cl_2CHCOOH)f} = n_{01} - x_f = 0,2 - 19,6\ .10^{-2} = 0,004$ mol

$= n_{(C_6H_5NH_2)}$

2- $K = \dfrac{[C_6H_5NH_3^+]_{éq}[Cl_2CHCOO^-]_{éq}}{[Cl_2CHCOOH]_{éq}[C_6H_5NH_2]_{éq}} = \dfrac{(19,6.10^{-2})^2}{(0,004)^2} = 2401$

3- $K > 1$ => $Cl_2CHCOOH$ est plus fort que l'acide $C_6H_5NH_3^+$

4- $K = \dfrac{K_{a1}}{K_{a2}} \Rightarrow K_{a2} = \dfrac{K_{a1}}{K} = \dfrac{10^{-pK_{a1}}}{K}$

=> $K_{a2} = \dfrac{10^{-1,3}}{2401} = 2,08\ .10^{-5}$

$pK_{a2} = -\log K_{a2}$

$= -\log(2,08\ .10^{-5})$

$\boxed{pK_{a2} = 4,68}$

PH des solutions aqueuses

❖ **Définition: pH = -log** $[H_3O^+]$ soit $[H_3O^+]$ **= 10^{-pH}** .
❖ **Produit ionique de l'eau Ke = $[H_3O^+].[OH^-]$**
❖ **pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort :**
➢ Un acide est dit fort s'il s'ionise totalement dans l'eau **$[H_3O^+] = Ca$**
➢ Pour une solution d'un monoacide **fort** dont la concentration initiale est **C_a**, on a :

$pH = -\log C_a$ soit **$C_a = 10^{-pH}$.**

❖ **pH d'une solution aqueuse d'une monobase forte :**
➢ Une base est dite forte si elle s'ionise totalement dans l'eau **$[OH^-] = C_b$**
➢ **$[H_3O^+]=Ke/[OH^-]$**
➢ Pour une solution d'une monobase **forte** dont la concentration initiale est **C_b**, on a :

$pH = pKe + \log C_b$ soit **$C_b = 10^{pH - pKe}$.**

❖ **Comparaison de la force des acides et celle des bases :**
➢ **Selon la concentration initiale :**
• A **pH égaux** , l'acide le plus **fort** est celui qui correspond à la concentration initiale la plus **petite** .
• A **pH égaux**, la base la plus **forte** est celle qui correspond à la concentration initiale la plus **petite**.
➢ **Selon la valeur du pH :**
• A **concentrations égales**, l'acide le plus **fort** est celui de la solution dont le **pH** est le plus **petit** .
• A **concentrations égales**, la base la plus **forte** est celle de la solution dont le **pH** est le plus **grand**.
❖ **Taux d'avancement final τ_f ou coefficient d'ionisation α:**

Pour un électrolyte, on définit le coefficient d'ionisation ou de dissociation α comme suit :

$$\tau_f = \alpha = \frac{\text{quantité de} - \text{l'électrolyte ionisé ou dissocié}}{\text{quantité initiale de l'électrolyte dissous}} .$$

➢ Pour les solutions acides, $\tau_f = \dfrac{[H_3O^+]}{C}$ **≤ 1.** (si l'acide est fort $\tau_f = \mathbf{1}$; si l'acide est faible $\tau_f < \mathbf{1}$; si $\tau_f = \leq$ **0.05 l'acide est faiblement ionisé.**

➢ Pour les solutions basiques, $\tau_f = \frac{[OH^-]}{C} \leq 1$. (si la base est forte $\alpha = 1$; si l'acide est faible $\alpha < 1$; si $\tau_f = \leq 0.05$ **la base est faiblement ionisée.**

❖ **Force d'un acide – Force d'une base :**

➢ **Cas d'un acide :**

Pour connaître la force d'un acide, il suffit de calculer $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ et la comparer à C :

- ❒ Si $[H_3O^+] < C \Rightarrow$ L'acide est faible.
- ❒ Si $[H_3O^+] = C \Rightarrow$ L'acide est fort.

➢ **Cas d'une base :**

Pour connaître la force d'une base, il suffit de calculer $[H_3O^+] = 10^{-pH}$, puis $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$ et la comparer à C :

Si $[OH^-] < C \Rightarrow$ La base est faible.
Si $[OH^-] = C \Rightarrow$ La base est forte.

❖ **Effet d'une dilution au dixième sur le pH d'une solution :**

Solution (S) $\begin{cases} C \\ pH \end{cases}$ **dilution au dixième** ⟶ **Solution (S')** $\begin{cases} C' = \frac{C}{10} \\ pH' \ ? \end{cases}$

➢ **Cas d'une solution acide :**

⌖ Pour un acide **fort** :

$pH = -\log C_a$; $pH' = -\log Ca' = -\log \frac{C_a}{10} = \underbrace{-\log C_a}_{pH} + 1$

Donc $\boxed{pH' = pH + 1}$

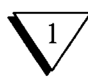
➢ **Cas d'une solution basique :**

• Pour une base **forte** :

$pH = pKe + \log Cb$; $pH' = pKe + \log Cb' = pKe + \log \frac{C_b}{10} = \underbrace{pKe + \log C_b}_{pH} - 1$.

Donc $\boxed{pH' = pH - 1}$

Enoncé



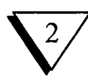
Le produit ionique de l'eau à 80 °C est $Ke = 2,5.10^{-13}$

1- Calculer pke de l'eau à 80 °C.

2- Une solution aqueuse, à cette température, de pH = 6,5 ; est-elle acide ou basique ?

3- Une solution S de volume V= 200mL contient 10^{-4} mol d'ions OH^-. Quel est son pH à 80°C ?

4- Le pH d'une solution aqueuse est 4,7 à 80°C. En déduire la concentration $[OH^-]$ de cette solution.



On prépare, à 25°C, deux solutions de concentration molaire c= 10^{-2} $mol.L^{-1}$, l'une d'un acide A_1H, l'autre d'un acide A_2H. Les pH des deux solutions sont respectivement : 4,7 et 3,9.

1) Quel est l'acide le plus fort ?

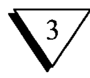
2) a- Calculer les concentrations des différentes espèces, autres que l'eau, présentes dans les deux solutions.

b- Calculer le taux d'avancement final τ_1 pour l'acide A_1H et τ_2 pour l'acide A_2H.

c- Comparer τ_1 et τ_2 et retrouver l'acide le plus fort.

3) a- En déduire les constantes Ka et pKa de ces deux acides.

b- Retrouver l'acide le plus faible en comparant les valeurs des pka.



On dispose de deux solutions aqueuses S_1 et S_2 de deux acides notés respectivement A_1H et A_2H.

Les pH de deux solutions ont la même valeur pH = 3. L'un des acides est faible et l'autre est fort.

1) Calculer le nombre de moles n_{01} et n_{02} d'ions (H_3O^+) contenus dans V = 10 cm^3 de chaque solution.

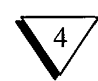
2) On dilue 10 cm^3 de chaque solution avec l'eau distillée jusqu'à obtenir V = 200 cm^3 de solution. La dilution de S_1 donne une solution S'_1 de $pH_1 = 3,7$ et celle de S_2 donne une solution S'_2 de $pH_2 = 4,3$.

a) Calculer les nombres de moles n_1 et n_2 d'ions (H_3O^+) contenus respectivement dans les solutions diluées S'_1 et S'_2.

b) Identifier la solution initiale qui correspond à l'acide fort. Justifier la réponse.

c) Calculer la concentration molaire de la solution initiale de l'acide fort.

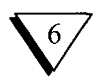
3) La solution initiale de l'acide faible a une concentration molaire égale à $5,75.10^{-2}$ mol.L^{-1}.
a- dresser le tableau d'descriptif d'évolution du système chimique.
b- Calculer le taux d'avancement final de la réaction
c- L'acide peut-il être considéré comme faiblement ionisé ?



A la température de 25°C et par dissolution de deux acides A_1H et A_2H séparément dans l'eau , on prépare deux solutions (S_1) et (S_2) de même concentration $C_1 = C_2$ de pH respectivement $pH_1 = 2,9$ et $pH_2 = 2$.
On prélève 50 cm^3 de chacune des deux solutions (S_1) et (S_2) et on lui ajoute 450 cm^3 d'eau distillée
Les pH des nouvelles solutions sont respectivement $pH_1' = 3,4$ et $pH_2' = 3$.
1°) a)Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort en fonction de la concentration C de la solution.
b) En déduire la variation du pH qui accompagne la dilution 10 fois d'une solution de monoacide fort.
2°) a) Comparer les forces relatives des acides A_1H et A_2H .et déduire que l'un est fort l'autre est faible
b) Calculer la valeur commune à C_1 et C_2.



Une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire C = 0.1 mol.L^{-1} a un pH= 2,9.
1) Calculer la molarité des entités chimiques présentes en solution.
2) Calculer le coefficient de dissociation α de l'acide éthanoïque. Conclure.
3) Déterminer le pKa du couple acide, éthanoïque ion éthanoïque.
4) On prélève 10 ml de la solution précédente. On la dilue à un litre, le pH devient 3,9. Reprendre aux questions 1 et 2 puis conclure.
5) Une solution d'acide éthanoïque de concentration C"=10^{-6} mol.L^{-1} a un PH =6.
Calculer le coefficient de dissociation α" de l'acide éthanoïque. Conclure.



On prépare, à 25°C, deux solutions à 5.10^{-3}mol.L^{-1}, l'une d'une base B_1, l'autre d'une base B_2.
Les pH des deux solutions de B_1 et de B_2 valent respectivement : 9,8 et 11,2.
1°) Quelle la base la plus forte ?
2°) a- Calculer les concentrations des différentes espèces, autres que l'eau, présentes dans les deux solutions.

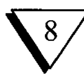
b- Calculer le taux d'avancement final τ_1 pour la base $\mathbf{B_1}$ et τ_2 pour la base B_2.
c- Comparer τ_1 et τ_2 et retrouver la base la plus forte.
3°) a- En déduire les constantes Ka et pKa des deux couples correspondants.
b- Retrouver la base la plus faible en comparant les valeurs des pka.



Toutes les solutions sont prises à 25° C. On donne ke = 10^{-14}.
On prépare des solutions aqueuses d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentrations molaires différentes C et on mesure leurs pH. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Solution	**S_1**	**S_2**	**S_3**	**S_4**
C (10^{-2} mol . L^{-1})	10	5	1	0,5
pH	2.9	3.05	3.4	3.55

1) Ecrire l équation de la réaction de l'ionisation de l'acide dans l'eau.
2) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
3) On considère la solution S_1
a – Exprimer le taux d'avancement final τ_f de la réaction de l'ionisation de l'acide, en fonction de C_1 et du pH_1 de la solution S_1.
b – Calculer τ_f et vérifier alors que la réaction est très limitée.



Les mesures sont faites à 25°C.
On dispose de deux solutions de monobases de concentrations molaires inconnues :
La solution (S_1), de concentration molaire C_1, a un pH_1 = 11.
La solution (S_2), de concentration molaire C_2, a un pH_2 = 10,7.
Afin d'identifier ces deux solutions, on les dilue 10 fois. La solution (S_1') a un pH_1' = 10 et la solution (S_2') a un pH_2'= 10,2.
1) a) Montrer que le pH d'une solution de monobase forte de concentration initiale C est donné par la relation pH = 14 + log C si la solution n'est pas très diluée .
b) En déduire la variation de pH qui accompagne la dilution 10 fois d'une solution de monobase forte.
c) Quelle conclusion peut-on tirer en ce qui concerne les solutions (S_1) et (S_2) ?
2°) La solution (S_2) est une solution d'ammoniac dont le pKa du couple ($NH4^+$ / NH_3) est 9,2.
a) Ecrire l'équation de l'ionisation de l'ammoniac dans l'eau.

b) Calculer les concentrations des espèces chimiques autres que l'eau, présentes dans la solution (S_2)

c) **c-1-** Calculer les coefficients de dissociation α et α' de l'ammoniac dans la solution (S_2) et (S_2').

c-2-Quel est l'effet d'une dilution modérée sur l'équilibre chimique de l'ionisation de l'ammoniac ?



1) Une solution A d'acide méthanoïque, de concentration molaire $C_A=10^{-1}$ mol.L^{-1}, a un pH égal à 2,4.

a) Donner le couple acide/base correspondant à l'acide méthanoïque.

b) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution.

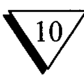
c) En déduire le pKa du couple acide/base étudié.

2) Une solution B de méthanoate de sodium HCOONa de concentration molaire, $C_B=5.10^{-2}$mol.L^{-1}, a un pH égal à 8,25.

a) Ecrire l'équation de la réaction entre les ions provenant du méthanoate de sodium et l'eau.

b) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution.

c) Retrouver la valeur du pKa calculée au **1°) c)**.



On se propose de faire l'étude expérimentale d'une base faible.

1°) On prépare 100mL d'une solution aqueuse S d'éthanoate de sodium, CH_3CO_2Na, de concentration C, en dissolvant 0,41g de ce sel supposé pur et sec.

a) Calculer C.

On donne : M_H = 1g.mol^{-1} ; M_O = 16g.mol^{-1} ; M_C = 12g.mol^{-1} ; M_{Na} = 23g.mol^{-1}.

b) Ecrire l'équation de la réaction qui accompagne la dissolution. Préciser les couples acide-base mis en jeu.

c) Enumérer les espèces chimiques , autres que les molécules d'eau , présentes dans la solution S .

d) En appliquant les lois de conservation adéquates et la loi d'action de masse , écrire toutes le relations qui existent entre les molarités des espèces chimiques présentes dans S .

2) On mesure le pH de 5 solutions d'éthanoate de sodium de concentration C connue ; on obtient le tableau suivant :

C(mol.L^{-1})	0,100	0,050	0,010	0,005	0,001
pH	8,90	8,70	8,40	8,20	7,90
pKa					

a) Vérifier que, pour toutes ces solutions, la molarité en ions H_3O^+ peut être négligée par rapport à celle en ions OH^- .

Le produit ionique de l'eau, dans les conditions expérimentales utilisées, est $Ke = 10^{-14}$.

b) On pose $[OH^-] = x$. Exprimer , en fonction de C et x , la molarité en ions $CH_3CO_2^-$ et celle de l'acide éthanoïque .

c) Montrer que l'on peut écrire, avec une approximation que l'on précisera : $pKa = 2pH - \log C - 14$.

d) Compléter le tableau ci-dessus. En déduire la valeur moyenne de pKa.

Corrigé

1

A 80°C $K_e = 2,5\ 10^{-13}$

1- $pK_e = -\log K_e = -\log(2,5\ 10^{-13}) = 12,6$

2- Si $pH = \frac{pK_e}{2} = 6,3$ milieu neutre

Si $pH > \frac{pK_e}{2} = 6,3$ milieu basique

Si $pH < \frac{pK_e}{2} = 6,3$ milieu acide

Donc à 80°C pH = 6,5 => milieu basique

3- $\left[OH^-\right] = \frac{n_{(OH^-)}}{V} = \frac{10^{-4}}{0,2} = 5\ .10^{-4} mol$

$\left[H_3O^+\right] = \frac{K_e}{\left[OH^-\right]} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = 10^{-14+4,7} = 5,01\ .10^{-10}$

2

A_1H $pH_1 = 4,7$; $C = 10^{-2}$ mol.L^{-1}

A_2H $pH_2 = 3,9$

1- A_1H ; $\left[H_3O^+\right]_1 = 10^{-pH_1} = 10^{-4,7}$ mol.L^{-1}

A_2H ; $\left[H_3O^+\right]_2 = 10^{-pH_2} = 10^{-3,9}$ mol.L^{-1}

$\left[H_3O^+\right]_2 > \left[H_3O^+\right]_1$ à concentration égale => l'acide A_2H est plus fort que l'acide A_1H.

2- a- Solution de A_1H

• Les équations : $A_1H + H_2O \rightleftharpoons A_1^- + H_3O^+$

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

• Inventaire des espèces autres que l'eau H_3O^+ ; OH^- ; A_1H ; A_1^-

$[H_3O^+]_1 = 10^{-4,7} = 1,99\ .10^{-5}$ mol.L^{-1}

$\left[OH^-\right]_1 = \frac{K_e}{\left[H_3O^+\right]_1} = 10^{pH_1 - pK_e} = 10^{4,7-14} = 5,01$ mol.L^{-1}

• Principe de l'électro neutralité :

$\left[A_1^-\right] + \left[OH^-\right]_1 = \left[H_3O^+\right]$

$\left[A_1^-\right] = \left[H_3O^+\right] - \left[OH^-\right]_1$

$= 1{,}99 .10^{-5} - 5{,}01 .10^{-10} \simeq 1{,}99 .10^{-5}$ mol.L^{-1}

Remarque : dès que le pH ≥ 6 on néglige la concentration des ions provenant de l'eau devant celle des ions provenant de l'acide.

- Principe de la conservation de la matière

$C_1 = C = [A_1H] + [A_1^-] \Rightarrow [A_1H] = C - [A_1^-]$

$\Rightarrow [A_1H] = 10^{-2} - 1{,}99 .10^{-5} \simeq 10^{-2}$ mol.L^{-1}

Remarque : $\frac{[A_1^-]}{C} = \frac{1{,}99.10^{-5}}{10^{-2}} < 0{,}05 \Rightarrow$ on néglige $[A_1^-]$ devant C.

Solution de A_2H

- Equations des réactions $A_1H + H_2O \rightleftarrows A_1^- + H_3O^+$

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

- Inventaire des espèces autres que l'eau A_1H ; A_2^- ; H_3O^+ ; OH^-

$[H_3O^+]_2 = 10^{-3,7} = 1{,}26 .10^{-4}$ mol.L^{-1}

$[OH^-]_2 = 10^{pH_2 - pK_e} = 10^{3,9-14} = 7{,}94 .10^{-11}$ mol.L^{-1}

- Principe de l'électroneutralité :

$[H_3O^+]_2 = [A_2^-] + [OH^-]_2$

$[A_2^-] = [H_3O^+]_2 - [OH^-]_2 = 1{,}26 .10^{-4} - 7{,}94.10^{-11} \simeq 1{,}26.10^{-4}$ mol.L^{-1}

3- a- $K_{a1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]_1}{[A_1H]} = \frac{1{,}99.10^{-5} \times 1{,}99.10^{-5}}{10^{-2}}$

$= 3{,}96\ 10^{-8}$

$pK_{a1} = 7{,}40$

$K_{a2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]_2}{[A_2H]} = \frac{(1{,}26.10^{-4})^2}{10^{-2}}$

$= 1{,}587\ 10^{-6}$

$pK_{a2} = 5{,}8$

b- $pK_{a2} < pK_{a1} \Rightarrow$ l'acide A_2H est plus fort que A_1H

3

(S_1) ; A_1H ; pH = 3

(S_2) ; A_2H ; pH = 3

1- $V = 10$ cm^3

$n_{01} = n_{02} = [H_3O^+] \times V = 10^{-pH} \times V = 10^{-3} \times 10^{-2} = 10^{-5}$ mol

2- V' = 200 mL

(S_1) ⟶ (S'_1) De pH = 3,7

(S_2) ⟶ (S'_2) De pH = 4,3

a- Dans (S'_1)

$n_{01} = [H_3O^+]_1 \times V' = 10^{-pH1} \times V' = 10^{-3,7} \times 0,2 = 3,99 .10^{-5}$ mol

$n_{02} = [H_3O^+]_2 \times V' = 10^{-pH2} \times V' = 10^{-4,3} \times 0,2 = 10^{-5}$ mol

b- La dilution de (S_2) n'a pas modifié le nombre de mole de H_3O^+ ce qui signifie que l'ionisation de l'acide A_2H était totale dans (S_2) d'où A_2H est un acide fort.

• Principe de la conservation de la matière

$C=[A_2H]+[A_2^-]$ => $[A_2H] = C - [A_2^-]$

=> $[A_2H] = 10^{-2} - 1,26\ 10^{-4} \simeq 10^{-2}$ mol.L^{-1}

<u>Remarque</u> $1,26 .10^{-4}$ est négligeable devant 10^{-2}

car $\frac{1,26.10^{-4}}{10^{-2}} = 1,26.10^{-2} = 0,0126 < 0,065$

b- $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{y_f}{y_{max}}$

x_f = l'avancement final

$y_f = \frac{x_f}{V}$ = l'avancement volumique

	AH	+ H_2O	A^-	+ H_3O^+
t = 0	c	excès	0	$10^{-\frac{pK_e}{2}}$
t_f	$c - y_f$	excès	y_f	10^{-pH}

$y = y_{max}$ => $c - y_{max} = 0$ => $y_{max} = c$

$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{acide} + [H_3O^+]_{eau}$

$10^{-pH} = y_f + [OH^-]$

$= y_f + \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 10^{pH - pK_e}$

Lorsque pH ≤ 6 => $\frac{10^{pH - pK_e}}{10^{-pH}} < 0,05$ donc $[OH^-]$ est négligeable devant 10^{-pH}

<=> $y_f = [H_3O^+] = 10^{-pH}$

$\tau_1 = \frac{10^{-pH_1}}{C} = \frac{1,99.10^{-5}}{10^{-2}} = 1,99.10^{-3}$

$\tau_2 = \frac{10^{-pH_2}}{C} = \frac{1,26.10^{-4}}{10^{-2}} = 1,26.10^{-2}$

$\tau_2 > \tau_1$ => A_2H est plus fort que A_1H.

Remarque : Par contre la dilution de (S_1) a entrainé l'augmentation du nombre de moles de H_3O^+ ce qui signifie que l'ionisation de A_1H n'est pas totale d'où A_1H est un acide faible.

c- Pour un acide fort pH = $-\log C_2$

=> $C_2 = 10^{-pH} = 10^{-3}$ mol

3- $C_1 = 5,75\ 10^{-2}$ mol.L^{-1} concentration initiale de l'acide faible A_1H

a- Tableau d'descriptive d'évolution :

Equation de la réaction		$A_1H + H_2O \rightleftarrows A_1^- + H_3O^+$			
Etat du système	Avancement	$[A_1H]$	$[H_2O]$	$[A_1^-]$	$[H_3O^+]$
t = 0	0	C_1	excès	0	$10^{-\frac{pK_e}{2}}$
t_{final}	y_f	$C_1 - y_f$	excès	y_f	10^{-pH}

b- $\tau_f = \dfrac{y_f}{y_{max}}$

pH < 6 on néglige les concentrations des ions provenant de l'auto-ionisation de l'eau devant celles provenant de l'ionisation de l'acide

=> $y_f = [A_1^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH}$

Or $y_{max} = C_1$

$$\Rightarrow \tau_f = \frac{[H_3O^+]}{C_1} = \frac{10^{-pH}}{C_1} = \frac{10^{-3}}{5,75.10^{-2}} = 0,0174$$

4

A_1H ; A_2H

$C_1 = C_2$; $pH_1 = 2,9$; $pH_2 = 2$

1- a- pH d'une solution acide fort.

	A_1H	+ H_2O	$\rightleftarrows A_1^-$	+ H_3O^+
t = 0	C	excès	0	$10^{-\frac{pK_e}{2}}$
t_f	$C - y_f$	excès	y_f	10^{-pH}

• $[H_3O^+] = [H_3O^+]_{acide} - [H_3O^+]_{eau}$

$= [A^-] - [OH^-]$

pH < 6 => $[H_3O^+]_{eau} = [OH^-] \lll [H_3O^+]$

acide fort => $[A^-] = C$

=> $[H_3O^+] = [A^-] = C$

=> $\boxed{pH = -\log C}$

b- Dilution 10 fois => $C' = \frac{C}{10}$

=> $pH' = -\log C' = -\log\frac{C}{10} = -\log C + \log 10 = pH + 1$

$pH' = \boxed{pH + 1}$

2- a- suite à la dilution 10 fois :

- pour l'acide A_1H

$\Delta pH = pH'_1 - pH_1 = 3,4 - 2,9 = 0,5 \neq 1$

=> A_1H n'est pas un acide fort c'est un acide faible

- pour l'acide A_2H

$\Delta pH = pH'_2 - pH_2 = 3 - 2 = 1$

=> A_2H est un acide fort

b- $C_1 = C_2 = C$

$pH_2 = -\log C$ => $C = 10^{-pH_2} = 10^{-2} mol.L^{-1}$

=> $\boxed{C_1 = C_2 = 10^{-2}\ mol.L^{-1}}$

5

1- $CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$

$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$

- Inventaire des espèces autres que l'eau

H_3O^+ ; OH^- ; CH_3COOH ; CH_3COO^-

- $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,9} = 1,26\ 10^{-3}\ mol.L^{-1}$

$$\left[OH^-\right] = \frac{K_e}{\left[H_3O^+\right]} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}} = 10^{pH - pK_e} = 10^{2,9-14}$$

$$= 10^{-11,1} = 7,94\ .10^{-12}\ mol.L^{-1}$$

- Principe de l'électro neutralité

$[H_3O^+] = [OH^-] - [CH_3COO^-]$

=> $[CH_3COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$

$= 1,26\ 10^{-3} - 7,94\ 10^{-12}$

$\simeq 1,26\ 10^{-3}\ mol.L^{-1}$

- Principe de la conservation de la matière

$C = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$

=> $[CH_3COOH] = C - [CH_3COO^-]$

$= 10^{-1} - 1,26\ 10^{-3} \simeq 10^{-1}\ mol.L^{-1}$

($1,26\ 10^{-3}$ est négligeable devant 0,1 car $\frac{1,26.10^{-3}}{10^{-1}} = 1,26.10^{-2} = 0,0126 < 0,05$)

2- $\alpha = \frac{\left[CH_3COO^-\right]}{C} = \frac{1,26.10^{-3}}{10^{-1}} = 1,26.10^{-2}$

$\alpha < 1$ l'ionisation de l'acide n'est pas totale, elle est limitée donc l'acide éthanoïque est un acide faible.

3- $K_a = \dfrac{[H_3O^+]_{éq}[CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} = \dfrac{(1{,}26.10^{-3})^2}{10^{-1}}$

$K_a = 1{,}587.10^{-5}$
$pK_a = -\log K_a = 4{,}8$

4- $V_a = 10\text{ mL} + V_1 \longrightarrow \begin{cases} V = V_a + V_e = 1L \\ pH = 3{,}9 \end{cases}$

• Concentration des espèces
$[H_3O^+] = 10^{-3,9} = 1{,}258\ 10^{-4}$ mol.L^{-1}

$[OH^-] = \dfrac{10^{-pK_e}}{[H_3O^+]} = \dfrac{10^{-14}}{1{,}258.10^{-4}} = 7{,}94.10^{-11}$ mol.L^{-1}

- Principe de la neutralité électrique
$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$
$\simeq 1{,}258\ 10^{-4}$ mol.L^{-1}
- Principe de la conservation de la matière

$C' = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = \dfrac{C\,V_a}{V_a + V_e}$

$[CH_3COOH] = \dfrac{C\,V_a}{V_a + V_e} - [CH_3COO^-]$

$= \dfrac{10^{-1} \times 10^{-2}}{1} - 1{,}258.10^{-4}$

$= 8{,}74\ 10^{-4}$ mol.L^{-1}

• Le coefficient de dissociation α'. $C' = \dfrac{CV_A}{V_A + V_e} = 10^{-3}$ mol.L^{-1}

$\alpha' = \dfrac{[CH_3COO^-]}{C'} = \dfrac{1{,}258.10^{-4}}{10^{-3}}$

$\alpha' = 0{,}1258$
Conclusion $\alpha' > \alpha$ => la dilution a favorisé l'ionisation de l'acide.
5- $C'' = 10^{-6}$ mol.L^{-1}
pH = 6

$\alpha'' = \dfrac{[H_3O^+]}{C''} = \dfrac{10^{-6}}{10^{-6}} = 1$

Solution très dilué => $\alpha'' = 1$ => l'ionisation de l'acide est totale.
Conclusion
Dans une solution très diluée l'acide faible se comporte comme un acide fort.

6

$C_1 = C_2 = 5\ 10^{-3}$ mol.L^{-1}

B_1 ; $pH_1 = 9{,}8$

B_2 ; $pH_2 = 11{,}2$

1- $[OH^-]_2 = 10^{pH_1 - pK_e} = 10^{9,8-14} = 10^{-4,2}$ mol.L^{-1}

$[OH^-]_2 = 10^{pH_1 - pK_e} = 10^{9,8-14} = 10^{-4,2}$ mol.L^{-1}

$[OH^-]_2 > [OH^-]_1$ => B_2 est une base plus forte que la base B_1.

2- a- Solution de B_1

$$B_1 + H_2O \rightleftarrows B_1H^+ + OH^-$$

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

• les espèces autres que l'eau

H_3O^+ ; OH^- ; B_1 ; B_1H^+

$[H_3O^+]_1 = 10^{-9,8} = 1{,}58\ 10^{-10}$ mol.L^{-1}

$[OH^-]_1 = 10^{pH_1 - pK_e} = 10^{-4,2} = 6{,}3\ 10^{-5}$ mol.L^{-1}

- Principe de la neutralité électrique (P.N.E)

$[B_1H^+] = [OH^-] - [H_3O^+] = 6{,}3\ .10^{-5} - 1{,}58\ 10^{-10}$

$\simeq 6{,}3\ 10^{-5}$ mol.L^{-1}

- Principe de la conservation de la matière (P.C.M)

$C = [B_1] + [BH_1]$

=> $[B_1] = C - [B_1H^+] = 5.10^{-3} - 6{,}3\ 10^{-4} \simeq 4{,}3\ 10^{-3}$ mol.L^{-1}

• La solution de B_2

$[H_3O^+]_2 = 10^{-pH_2} = 10^{-11,2} = 6{,}3\ 10^{-12}$ mol.L^{-1}

$[OH^-]_2 = 10^{pH_2 - pK_e} = 10^{-11,4-14} = 1{,}58\ 10^{-3}$ mol.L^{-1}

$[B_2H^+] = [OH^-]_2 - [H_3O^+]_2 ; [OH^-]_2 = 1{,}5810^{-3}$ mol.L^{-1}

$[B_2] = C - [B_2H^+] = 5\ 10^{-3} - 1{,}58\ 10^{-3} = 3{,}42\ 10^{-3}$ mol.L^{-1}

b- $B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$

	B	H_2O	BH^+	OH^-
$t=0$	C	excès	0	$10^{-\frac{pK_e}{2}}$
t_f	$(C - \tau_f)$	excès	y_f	$10^{pH - pK_e}$

$$\tau_f = \frac{y_f}{y_{max}} = \frac{[BH^+]}{C}$$

$$\tau_1 = \frac{[BH^+]_1}{C} = \frac{6{,}3.10^{-5}}{5.10^{-3}} = 1{,}26.10^{-2} = 0{,}0126$$

$\tau_2 = \frac{[BH^+]_2}{C} = \frac{1,58.10^{-5}}{5.10^{-3}} = 0,316$

c- $\tau_2 > \tau_1$ => B_2 est plus forte que B_1

3- a- $K_{a1} = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[B_1H^+]} = \frac{4,3.10^{-3} \times 1,58.10^{-10}}{6,3.10^{-5}} = 1,078.10^{-8}$

$pK_{a1} = -\log K_{a1} = 7,97$

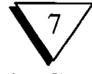
$K_{a2} = \frac{[B_2][H_3O^+]}{[B_2H^+]} = \frac{6,3.10^{-12} \times 3,42.10^{-3}}{1,58.10^{-3}} = 13,636.10^{-12}$

$pK_{a2} = -\log K_{a2} = 10,86$

b- On sait que $pK_a + pK_b = pK_e = 14$ à 25°C

$pK_b = pK_e - pK_a$

$pK_{a2} > pK_{a1}$ => $pK_{b2} < pK_{b1}$ <=> $K_{b2} > K_{b1}$ => B_2 est une base plus forte que B_1.



1- $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$

2- Tableau descriptif

Equation de la réaction		CH_3COOH +	H_2O $\rightleftharpoons$	CH_3COO^- +	H_3O^+
Etat du système	Avancement	$[CH_3COOH]$	$[H_2O]$	$[CH_3COO^-]$	$[H_3O^+]$
t = 0	0	C	excès	0	$10^{-\frac{pK_e}{2}}$
t_{final}	y_f	$C - y_f$	excès	y_f	10^{-pH}

Avec $y = \frac{x}{V}$ x : avancement ⟶ mol

V : volume de la solution ⟶ L

y : avancement volumique ⟶ $mol.L^{-1}$

3- Soit la solution S_1 :

$C_1 = 10^{-1}$ $mol.L^{-1}$

$pH_1 = 2,9$

a- $\tau_f = \frac{y_f}{y_{max}}$

$y_{max} = C$

$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{acide} + [H_3O^+]_{eau}$

$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$

$= y_f + 10^{pH - pKe}$

$pH < 6$ => $10^{pH - pKe}$ est négligeable devant $[H_3O^+]$

=> $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = y_f$

$$\Rightarrow \boxed{\tau_f = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-pH_1}}{C_1}}$$

b- $\tau_f = \frac{10^{-2,9}}{10^{-1}} = 10^{-1,9} = 0,0125$

$\tau_f < 0,05$ => la réaction est très limitée

8

$(S_1) \longrightarrow C_1 = ?$ $pH_1 = 11$

$(S_1) \longrightarrow C_2 = ?$ $pH_2 = 10,7$

Dilution 10 fois $pH_1' = 10$

$pH_2' = 10,2$

1- a- B : base forte => ionisation totale

$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

$[OH^-] = C$ (dès que le pH > 8 on néglige les molarités des ions provenant de l'eau)

$$\left(\begin{array}{l} [OH^-] = [OH^-]_{base} + [OH^-]_{eau} \\ [OH^-]_{eau} = [H_3O^+] = 10^{-pH} \\ \text{si } pH > 8 \rightarrow [OH^-]_{eau} \text{ est négligeable devant } [OH^-] \end{array}\right)$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{C} \quad pH = -\log[H_3O^+] = -\log\frac{10^{-14}}{C} = 14 + \log C$$

b- $C' = \frac{C}{10} \Rightarrow pH' = 14 + \log\frac{C}{10} = 14 + \log C - \log 10$

$= 14 + \log C - 1$

=> $pH' = pH - 1$

$\boxed{\Delta pH = pH' - pH = -1}$

La variation est une diminution

c- $\begin{cases} \text{pour } S_1 \quad \Delta pH_1 = -1 \Rightarrow \text{base forte} \\ \text{pour } S_2 \quad \Delta pH \neq -1 \Rightarrow \text{base faible} \end{cases}$

2- NH_4^+/NH_3 $pK_{a2} = 9,2$

a- $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

b- $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Les espèces : H_3O^+ ; OH^- ; NH_3 ; NH_4^+

$[H_3O^+] = 10^{-10,7} = 1,99\ 10^{-11}$ mol.L^{-1}
$[OH^-] = 10^{-3,3} = 5,01\ 10^{-4}$ mol.L^{-1}

• P.N.E : $\left[H_3O^+\right] + \left[NH_4^+\right] = \left[OH^-\right]$

$\left[NH_4^+\right] = \left[OH^-\right] - \left[H_3O^+\right] \simeq 5,01.10^{-4}$ mol.L^{-1}

• Loi d'action de masse

$$K_a = \frac{[NH_3]\left[H_3O^+\right]}{\left[NH_4^+\right]}$$

$$[NH_3] = \frac{K_a \times \left[NH_4^+\right]}{\left[H_3O^+\right]} = \frac{10^{-pK_a} \times \left[NH_4^+\right]}{\left[H_3O^+\right]} = \frac{10^{-1,2} \times 5.10^{-4}}{10^{-10,7}}$$

$[NH_3] = 1,58\ .10^{-2}$ mol.L^{-1}

c-1- $\alpha = \tau_f$

$$\alpha = \frac{\left[OH^-\right]}{C} = \frac{10^{pH_2' - pKe}}{C_2'} = 0,031 < 0,05$$

C-2- Une dilution favorise l'ionisation, donc l'équilibre se déplace dans le sens d'ionisation de NH_3

9

1- a- $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-$
le couple est $HCOOH/HCOO^-$

b- Les espèces autres que l'eau :
H_3O^+ ; OH^- ; $HCOO^-$ et $HCOOH$
$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,4} = 3,98\ 10^{-3}$ mol.L^{-1}
$[OH^-] = 10^{pH - pKe} = 10^{-11,6} = 2,51\ 10^{-12}$ mol.L^{-1}

• P.N.E
$[H_3O^+] = [HCOO^-] + [OH^-]$
=> $[HCOO^-] = [H_3O^+] - [OH^-] = 3,98\ 10^{-3} - 2,51\ 10^{-12}$
$\simeq 3,98\ 10^{-3}$ mol.L^{-1}

• P.C.M
$C_A = [HCOOH] + [HCOO^-]$ => $[HCOOH] = C_A - [HCOO^-]$
=> $[HCOOH] = 10^{-1} - 3,98\ 10^{-3} \simeq 10^{-1}$ mol.L^{-1}

$$\left(\frac{3,98.10^{-3}}{10^{-1}} = 0,0398 < 0,05\right)$$

c- $$K_a = \frac{\left[H_3O^+\right]\left[HCOO^-\right]}{[HCOOC]} = \frac{\left(3,98.10^{-3}\right)^2}{10^{-1}} = 1,58.10^{-4}$$

pKa = -logKa = 3,8

pKa = 3,8

2- HCOONa ; $C_B = 5.10^{-2}$ mol.L^{-1} ; pH = 8,2

$HCOONa \longrightarrow HCOO^- + Na^+$ (electrolyte fort)

Na^+ est un ion spectateur

$HCOO^-$ est une base faible qui réagit avec l'eau selon :

$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^-$

• Les espèces

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

H_3O^+ ; OH^- ; $HCOO^-$; HCOOH ; Na^+

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-8,25} = 5\ .10^{-9}$ mol.L^{-1}

$[OH^-] = 10^{pH - pKe} = 10^{8,25 - 14} = 1,78\ .10^{-6}$ mol.L^{-1}

• P.E.N

$[H_3O^+] + [Na^+] = [HCOO^-] + [OH^-]$

$\Rightarrow [HCOO^-] = [H_3O^+] + [Na^+] - [OH^-]$

$= 5\ .10^{-9} + 5\ .10^{-2} - 1,78\ .10^{-6}$

$\simeq 5\ .10^{-2}$ mol.L^{-1}

• P.C.M

$C_B = [HCOOH] + [HCOO^-]$

$[HCOOH] = C_B - [HCOO^-]$

$= C_B - ([H_3O^+] + [Na^+] - [OH^-])$

$= C_B - [H_3O^+] - [Na^+] + [OH^-]$

$= [OH^-] - [H_3O^+]$

$= 1,78\ .10^{-6} - 5\ .10^{-9}$

$\simeq 1,78\ .10^{-6}$ mol.L^{-1}

$$\left(\frac{6.10^{-9}}{1,58.10^{-6}} < 0,05\right)$$

$$\text{c- } K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{5.10^{-9} \times 5.10^{-2}}{1,78.10^{-6}} = 14,04.10^{-5}$$

$pK_a = -\log K_a = -\log(1,404\ 10^{-5})$

$pK_a = 4,58$

10

$$\text{1- A- } C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M.V}$$

M = masse molaire du sel (CH_3CO_2Na)

= 2x12 + 3 + 32 + 23 = 82 g.mol^{-1}

V = volume de la solution

m = masse de sel dissous

A.N : $C = \frac{0,41}{82 \times 0,1} = 5.10^{-2}\ mol.L^{-1}$

b- CH_3CO_2Na $CH_3CO_2 + Na^+$

Na^+ : acide inerte

$CH_3CO_2^-$: base faible, elle réagit avec l'eau selon :

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$

Les couples acide-base mis en jeu sont :

CH_3COOH/CH_3COO^- et H_2O/OH^-

c- Les espèces chimiques autres que l'eau présentes dans la solution S sont : Na^+ ; H_3O^+ ; OH^- ; CH_3CO_2H et $CH_3CO_2^-$

d- • Electro neutralité

$$\left[CH_3CO_2^-\right]+\left[OH^-\right]=\left[H_3O^+\right]+\left[Na^+\right] \quad (1)$$

• Conservation de la matière

$$\left[CH_3CO_2^-\right]+\left[CH_3CO_2H\right]= C \quad (2)$$

• Loi d'action de masse

$$K_a = \frac{\left[H_3O^+\right]\left[CH_3CO_2^-\right]}{\left[CH_3CO_2H\right]} \quad (3)$$

$K_e = [H_3O^+]x[OH^-]$ (4)

2- a- $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ et $[OH^-] = 10^{pH - pKe}$

pour toutes ces solutions

$7,90 \le pH \le 8,9 \Rightarrow 10^{-8,9} \le [H_3O^+] \le 10^{-7,9}$

$\Leftrightarrow 10^{-6,1} \le [OH^-] \le 10^{-5,1} \Rightarrow 10^{-3,8} \le \frac{\left[H_3O^+\right]}{\left[OH^-\right]} \le 10^{-1,8}$

$\Leftrightarrow 1,58.10^{-4} \le \frac{\left[H_3O^+\right]}{\left[OH^-\right]} \le 1,58.10^{-2} = 0,0158$

$0,0158 < 0,05 \Rightarrow [H_3O^+]$ est négligeable devant $[OH^-]$

b- $[OH^-] = x$

La rélation (1) => $[CH_3COO^-] = [Na^+] + [H_3O^+] - [OH^-]$

$\simeq [Na^+] - [OH^-]$

Or Na^+ est un acide inerte ; $[Na^+] = C$

=> $\boxed{[CH_3COO^-] = C - x}$

(2) => $[CH_3COOH] = C - [CH_3COO^-] = C - C + x$

=> $[CH_3COOH] = x$

c- $K_a = \frac{\left[H_3O^+\right]^2 C}{K_e}$

$pK_a = - \log K_a = - \log [H_3O^+]^2 - \log C + \log K_e$

$= 2pH - \log C - pK_e$

à 25°C $pK_a = 2pH - \log C - 14$

d-

$C\ (mol.L^{-1})$	0,100	0,050	0,010	0,005	0,001
pK_a	4,80	4,70	4,80	4,70	4,80

$$pK_{amoy} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2} + pK_{a3} + pK_{a4} + pK_{a5}}{5}$$

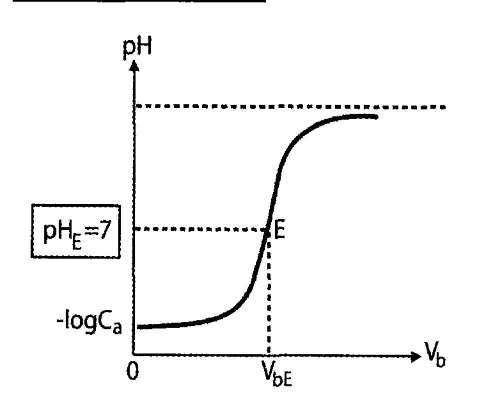
$$= \frac{4,80 + 4,70 + 4,80 + 4,70 + 4,80}{5}$$

$$\boxed{pK_{amoy} = 4,76}$$

Dosage

❖ Courbes d'évolution du pH :

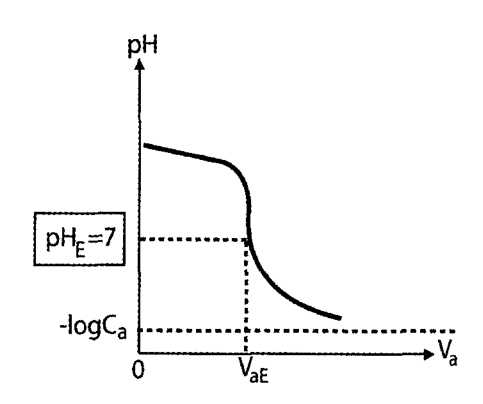
➢ Variations du pH au cours de l'ajout d'une solution base forte sur solution d'acide fort



Equation bilan :

$$H_3O^+ + OH^- \xrightarrow{\text{Totale}} 2\,H_2O$$

➢ Variations du pH au cours de l'ajout d'une solution d'acide fort sur une solution de base forte



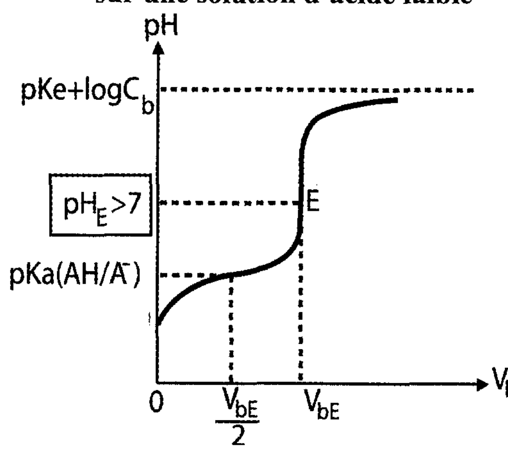
Equation bilan :

$$H_3O^+ + OH^- \xrightarrow{\text{Totale}} 2\,H_2O$$

Au point d'équivalence, on a :

$$C_aV_a = C_bV_b$$

➢ Variations du pH au cours de l'ajout d'une solution de base forte sur une solution d'acide faible



$$AH + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

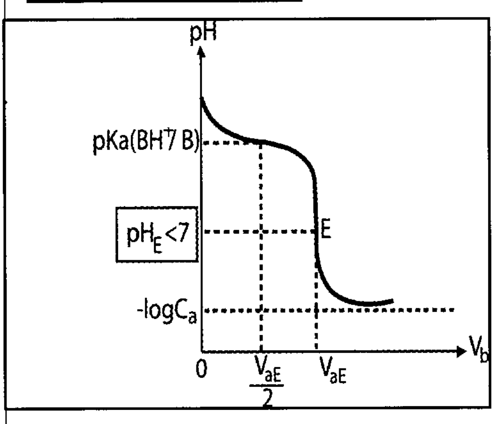
$$AH + OH^- \xrightarrow{\text{total}} A^- + H_2O$$

* Au point de démi-équivalence, on a $[AH] = [A^-]$

D'où

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = [H_3O^+]$$

➤ **Variations du pH au cours de l'ajout d'une solution d'acide fort sur une solution de base faible**



$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$
$$OH^- + H_3O^+ \longrightarrow H_2O$$
$$B + H_3O^+ \xrightarrow{total} BH^+ + H_2O$$

* Au point de démi-équivalence, on a $[B]=[BH^+]$

D'où $K_b = \dfrac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = [OH^-]$

=> $pH = pKa(BH^+/B)$

❖ **Les indicateurs colorés :** **pour savoir plus**

➤ **Définition et symbole :**

Un indicateur coloré de pH est un couple acide / base d'acide faible ou de base faible dont les formes acide et basique ont des couleurs différentes.

On symbolise un indicateur coloré par **HInd** et sa base conjuguée par **Ind⁻**. Le couple acide-base de l'indicateur coloré s'écrit : **HInd / Ind⁻**.

➤ **Teinte sensible de l'indicateur et pH de la solution :**

C'est la couleur intermédiaire entre celle ce la forme acide et celle de la forme basique.

Dans une solution aqueuse de **HInd**, il s'établit un équilibre dynamique selon l'équation chimique :

$$\mathbf{HInd + H_2O \rightleftharpoons Ind^- + H_3O^+}$$

La loi d'action de masse s'écrit : à l'éq dynamique, on a : $\mathbf{Ka} = \dfrac{[Ind^-][H_3O^+]}{[HInd]}$

$$\Rightarrow \frac{Ka}{[H_3O^+]} = \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

➤ **Zone de virage de l'indicateur coloré :**

❋ Si $\mathbf{[HInd] \geq 10.[Ind^-]} \Rightarrow \dfrac{[Ind^-]}{[HInd]} \leq \dfrac{1}{10} \Rightarrow \dfrac{Ka}{[H_3O^+]} \leq \dfrac{1}{10} \Rightarrow \boxed{\mathbf{pH \leq pKa - 1}}$

On observe la couleur de la forme acide : celle de **HInd**

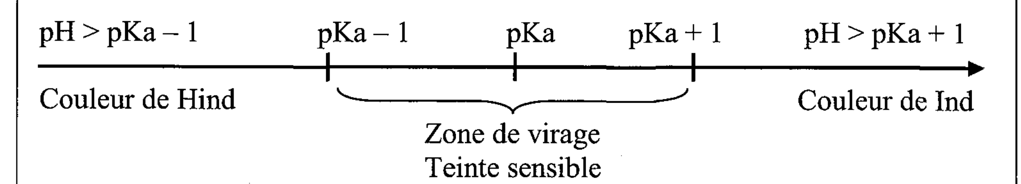
❋ Si $\mathbf{[Ind^-] \geq 10.[HInd]} \Rightarrow \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \geq 10 \Rightarrow \frac{Ka}{[H_3O^+]} \geq 10 \Rightarrow \boxed{pH \geq pKa + 1}$

On observe la couleur de la forme basique : celle de **Ind⁻**

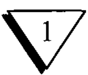
L'intervalle pour lequel l'indicateur change de couleur est appelé zone de virage de l'indicateur :

$$\boxed{\mathbf{pKa - 1 \leq pH \leq pKa + 1}}$$

D'où le schéma récapitulatif suivant :



Enoncé



On dispose d'une solution d'un détartrant à cafetière d'acide sulfamique de formule $\mathbf{NH_2SO_3H}$ (monoacide fort) .La solution porte l'indication suivante : " Acide sulfamique **1%**" c'est-à-dire que 100mL de solution aqueuse contient 1g d'acide sulfamique.

Afin de vérifier l'indication portée par l'étiquette du flacon, on prélève un volume $\mathbf{V_A = 20\ mL}$ de cette solution que l'on dose par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $\mathbf{C_B = 0{,}1\ mol.L^{-1}}$. Ce dosage est suivi par ph-mètre, on obtient la courbe suivante :

1- Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide sulfamique dans l'eau.

2- a- Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu au cours du dosage.

b- Définir l'équivalence acido- basique.

c- Déterminer graphiquement le point d'équivalence en précisant la méthode utilisée.

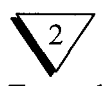
d- Expliquer la nature de la solution à l'équivalence.

e- Déterminer à partir du dosage la quantité d'acide sulfamique contenue dans la prise d'essai. L'indication portée par l'étiquette est-elle vérifiée ?

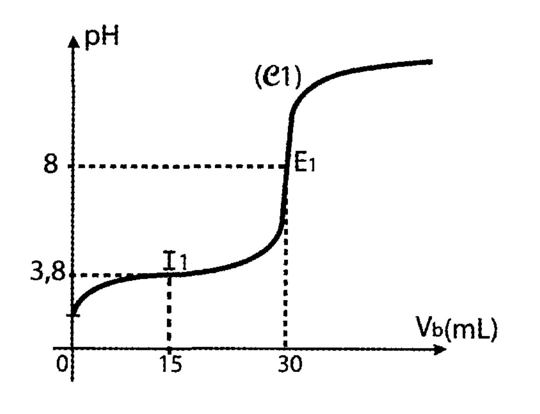
3- On donne les zones de virage de quelques indicateurs colorés :

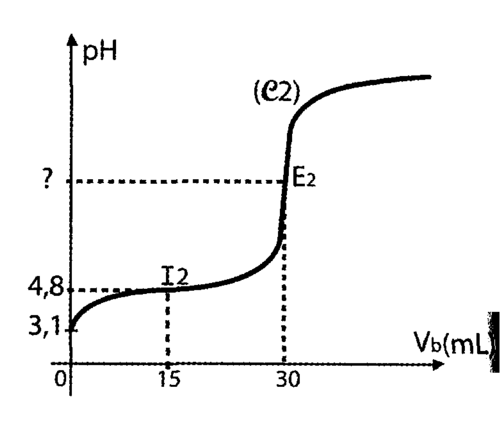
Indicateur coloré	**Zone de virage de l'indicateur**
Jaune de méthyle	2,9 – 4
Hélianthine	3,1 – 4,4
Bleu de bromothymol	6– 7,6
Jaune d'alizarine	10– 12

Choisir parmi ces indicateurs celui qui convient le mieux à ce dosage.
On donne : M_N=14 g.mol^{-1}, M_O= 16 g.mol^{-1}, M_S=32 g.mol^{-1} M_H =1 g.mol^{-1}



Toutes les solutions sont prises à **25°C**, température pour laquelle **pKe = 14**.
On dispose d'une solution aqueuse **(S_1)** d'acide méthanoïque **HCOOH** de concentration **C_1 inconnue** et d'une autre solution **(S_2)** d'acide éthanoïque **CH_3COOH** de concentration **$C_2 = 3.10^{-2}$ mol.l^{-1}**.
On dose, séparément, un volume **V_A = 20 mL** de chacune des deux solutions par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium **NaOH** de concentration molaire **$C_B = 2.10^{-2}$ mol.L^{-1}**.
Un pH- mètre permet de suivre l'évolution du **pH** du mélange au cours du dosage. On obtient les deux courbes **(C 1)** qui correspond au dosage de **HCOOH** et **(C 2)** pour **CH_3COOH**.

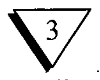




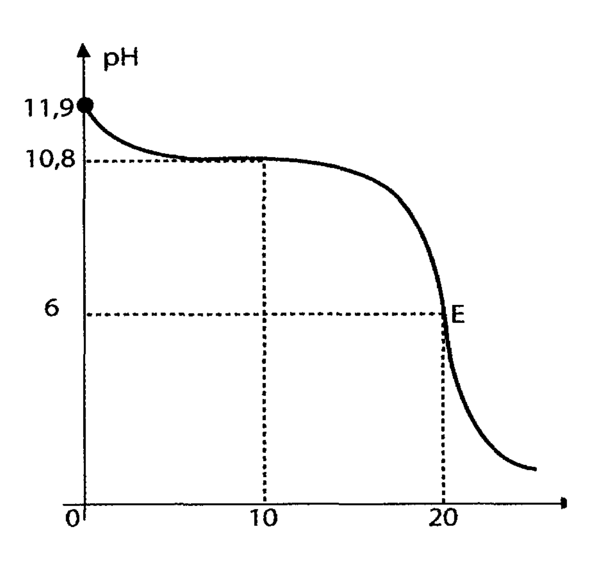
1°) a- Montrer, à partir des courbes que les deux acides utilisés sont faibles
b- Déduire des deux courbes les valeurs **pKa_1** et **pKa_2** des deux acides.
c- Classer ces deux acides par force croissante.
2°) a- Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit au cours du dosage de l'acide méthanoïque **HCOOH**.
b- Déterminer la concentration **C_1** de la solution **(S_1)**.
3°) lors du dosage de l'acide éthanoïque **CH_3COOH** L'équivalence peut être repérer en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré et dont la zone

Incolore **8,2** **Rose** **10** **violette** **pH**

de virage est indiquée ci-dessous;
Donner un encadrement de la valeur de **$pH_{E\,2}$** du mélange à l'équivalence.
a- Sachant que le **pH** du mélange réactionnel à l'équivalence relative au dosage d'un acide faible **AH** est donné par la relation suivante :



On dissout 9 g d'une amine de formule générale $C_nH_{2n+1}NH_2$ dans l'eau pour obtenir 2L de solution S_B. On dose n V_B= 40 cm^3 de S_B à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration CA = 0.2 $mol.L^{-1}$ et on suit la variation du pH au cours du dosage .On obtient la courbe ci-contre.



E désigne le point d'équivalence.
1- D'après l'allure de la courbe, l'amine utilisée est-elle une base faible ou forte ? Justifier la réponse.
2 - a - Déterminer la concentration C_B de la solution S_B.
b - Déduire la formule brute de l'amine utilisée.
3 - a - Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'amine et l'acide chlorhydrique
b - Calculer la concentration des différentes espèces chimiques présentes dans la solution initiale d'amine.

c - Déduire la valeur du pk_A du couple acide – base correspondant à l'amine.
d - Retrouver la valeur du pk_A à partir du graphe. Justifier la réponse.
On donne : $M_C = 12$ g.mol^{-1}. $M_H = 1$ g.mol^{-1}.



On dissout une masse m d'une amine (B) dans l'eau pour obtenir une solution de volume **V = 1 L.**
On dose un volume $\mathbf{V_B = 20}$ **mL** de cette solution à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $\mathbf{C_A = 0,1}$ mol.L^{-1} . Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours de ce dosage. La courbe pH = f (VA), (V_A : volume de solution acide versé), présente deux points remarquables :
- le point M de coordonnées : $\mathbf{V_{A(M)}=5}$ **mL , $\mathbf{pH_M}$ =9,8.**
- le point d'équivalence E de coordonnées : $\mathbf{V_{A(E)}=}$ **10 mL ,$\mathbf{pH_E}$ = 6.**

1. a-définir l'équivalence acido–basique.
b- déterminer la concentration molaire C_B de la solution d'amine.
2. On note BH^+ l'acide conjugué de l'amine (B). donner, en justifiant la réponse, la valeur du pKa du couple BH^+/B.
3. a-En s'aidant du tableau suivant, déterminer la masse molaire et la formule brute de l'amine B.

Amine	NH_3	$(CH_3)_3N$	$(CH_3)_2NH$	$C_2H_5)_2NH$	$C_2H_5)_3N$
pKa	9.2	9,8	10,8	11,1	10,6

On donne M_H=1 g.mol^{-1} ' M_C = 12 g.mol^{-1} , M_N = 14 g.mol^{-1} .
b- déduire la masse m de l'amine B, dissoute dans un litre de solution.
4. a- calculer les molarités des différentes espèces présentes dans le mélange correspondant au point M (VA= 5mL).
b- quelles sont les propriétés de cette solution.



Une solution (S) fait virer l'hélianthine au jaune et le bleu de bromothymol au bleu. Le phénophtaléine est incolore dans cette solution.
1) Proposer un encadrement de la valeur du pH de cette solution. On donne le tableau suivant :

Indicateur coloré	Couleur de la forme acide	Zone de virage	Couleur de la forme basique
Hélianthine	Rouge	$3,2 \leq pH \leq 4,4$	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	$6,0 \leq pH \leq 7,6$	Bleue
Phénophtaléine	Incolore	$8,2 \leq pH \leq 10,0$	Violette

2°) En déduire l'intervalle d'encadrement de la molarité de cette solution en ions hydroxyde OH^-.

Corrigé

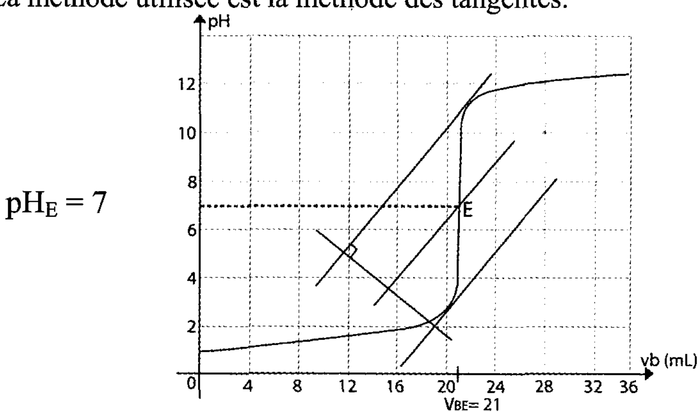
1

1°) $NH_2SO_3H + H_2O \rightarrow NH_2SO_3^- + H_3O^+$

2°) a/ $NH_2SO_3^- + H_3O^+ + Na^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O + Na^+ + NH_2SO_3^-$

b/ A l'équivalence audio- basique le nombre de moles d'ion H_3O^+ fourni par le volume V_A par ionisation totale est égale au nombre de moles d'ions OH^- fourni par le volume V_{BE} de soude ajouté à l'équivalence.

c/ La méthode utilisée est la méthode des tangentes.



d/ $pH_E = 7$ le milieu est neutre car Na^+ et $NH_2SO_3^-$ sont inertes ou spectateurs.

e/ Dans 20mL

$$n_A = C_AV_A = C_BV_{BE} = 21.10^{-3} \times 0,1$$
$$= 2,1.10^{-3} mol$$

Dans 100mL

$$n = 5 \times n_A = 1,05.10^{-2} mol$$
$$m = n \times M = n \times (M_N + 3M_H + M_S + 3M_0)$$
$$= 1,05.10^{-2} \times (14 + 3 + 32 + 48)$$
$$m = 1,01g \simeq 1g$$

$\Rightarrow$ L'indication est vérifiée.

3°) Le bleu de bromotymol convient mieux car sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

2

1°) a/ Les 2 courbes présentent deux points d'inflexion ; un point à l'équivalence et un à la demi équivalence et $pH_E > 7$ donc les deux acides sont faibles.

b/ A la demi équivalence $pH_{1/2} = pKa$.

Justification : $Ka = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$

A la demi équivalence $[A^-] = [AH]$

$\Rightarrow Ka = [H_3O^+]$

$\Rightarrow -\log Ka = -\log[H_3O^+] \Rightarrow \boxed{pH = pKa}$

Donc $pKa_1 = 3,8$ et $pKa_2 = 4,8$

c/ L'acide le plus fort est celui qui a le pKa le plus petit ou le Ka le plus grand.

$pKa_1 < pKa_2 \Rightarrow$ L'acide méthanoïque est plus fort que l'acide éthanoïque.

CH_3COOH —— $HCOOH$ ——→ acidité croissante

2°) a/ $HCOOH + Na^+ + OH^- \rightarrow HCOO^- + Na^+ + H_2O$

b/ $C_1V_A = C_BV_{BE}$ à l'équivalence

$$C_1 = \frac{C_BV_{BE}}{V_A} = \frac{2.10^{-2} \times 30}{20} = 3.10^{-2} mol.L^{-1}$$

3

1°) La courbe présente 2 points d'inflexion et $pH_e < 7 \Rightarrow$ la base utilisée est faible.

2°) a/ $C_BV_B = C_AV_{AE} \Rightarrow C_B = \frac{C_AV_{AE}}{V_B}$

$$C_B = \frac{0,2 \times 20}{40} = 0,1 mol.L^{-1}$$

b/ $C_B = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V}$

or $M = 12n + 2n + 1 + 14 + 2$

$= 14n+17$

$$\Rightarrow M = \frac{m}{C_B.V} = \frac{9}{0,1 \times 2} = 45 g.mol^{-1}$$

$\Rightarrow 14n+17=45 \Rightarrow n=\dfrac{45-17}{14}=2$

La formule brute de l'amine est :

$C_2H_5NH_2 = C_2H_7N$

3°) a/ $C_2H_5NH_2 + H_3O^+ \rightarrow H_2O + C_2H_5NH_3^+$

b/ $C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5NH_3^+ + OH^-$

$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$

$H_3O^+;\ OH^-;\ C_2H_5NH_3^+;\ C_2H_5NH_2$

*Les espèces :

$H_3O^+;\ OH^-;\ C_2H_5NH_3^+;\ C_2H_5NH_2$

$[H_3O^+]=10^{-pH}=10^{-11,9}=1,26.10^{-12}mol.L^{-1}$

$[OH^-]=\dfrac{10^{-14}}{[H_3O^+]}=10^{+pH-pKe}=10^{11,9-14}=10^{-2,1}=7,94.10^{-3}mol.L^{-1}$

* Principe de l'électro neutralité :

$[OH^-]=[H_3O^+]+[C_2H_5NH_3^+]$

$\Rightarrow [C_2H_5NH_3^+]=[OH^-]-[H_3O^+]$

$\dfrac{[H_3O^+]}{[OH^-]}<0,05 \Rightarrow [H_3O^+]$ est négligeable devant

$[OH^-] \Rightarrow [C_2H_5NH_3^+] \simeq [OH^-]=7,94.10^{-3}mol.L^{-1}$

* Principe de la conservation de la matière :

$C_B=[C_2H_5NH_2]+[C_2H_5NH_3^+]$

$\Rightarrow [C_2H_5NH_2]=C_B-[C_2H_5NH_3^+]$

$=0,1-7,94.10^{-2}mol.L^{-1}=9,2.10^{-2}mol.L^{-1}$

c/ $Ka=\dfrac{[H_3O^+][C_2H_5NH_2]}{[C_2H_5NH_3^+]}=\dfrac{1,26.10^{-12}\times 9,20.10^{-2}}{7,94.10^{-3}}$

$=1,459.10^{-11}$

$pKa=-\log Ka=10,83\simeq 10,8$

d/ $pKa=pH_{1/2\ eq}$ (à la demi équivalence)

$=10,8$

4

1°) a/ A l'équivalence acido-basique le nombre de moles d'ions H_3O^+ fourni par le volume V_A d'acide est égal au nombre de moles d'ions OH^- fourni par le volume V_B de la base par ionisation totale.

b/ $C_A V_{AE} = C_B V_B \Rightarrow C_B = \frac{C_A V_{AE}}{V_B}$

$\Rightarrow C_B = \frac{0,1 \times 10}{20} = 0,05 mol.L^{-1}$

2°) $pKa_{BH^+/B} = pH_{1/2\ eq} = 9,8$

3°) a/ $pKa = 9,8 \Rightarrow B = (CH_3)_3N$

La masse molaire est

$M = 3M_C + 9M_H + M_N = (3 \times 12) + (9 \times 1) + 14 = 59 g.mol.L^{-1}$

b/ $C_B = \frac{m}{M.V} \Rightarrow m = C_B \times M \times V$

$m = 0,05 \times 59 \times 1 = 2,95 g$

4°) a/ $V_{AE} = 5mL \Rightarrow$ c'est la demi-équivalence.

L'équation de la réaction du dosage

$(CH_3)_3N + H_3O^+ + Cl^- \rightarrow H_2O + Cl^- + (CH_3)_3NH^+$

Les espèces : H_3O^+; OH^-; Cl^-; $(CH)_3N$; $(CH_3)_3NH^+$

$*[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-9,8} = 1,58.10^{-10} mol.L^{-1}$

$*[OH^-] = 10^{pH-pKe} = 10^{9,8-14} = 6,3.10^{-5} mol.L^{-1}$

$*[Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{0,1 \times 5}{20+5} = 0,02 mol.L^{-1}$

*Principe de l'électro neutralité :

$[OH^-] + [Cl^-] = [H_3O^+] + [(CH_3)_3NH^+]$

$[(CH_3)_3NH^+] = [OH^-] + [Cl^-] - [H_3O^+]$

$= 6,3.10^{-5} + 0,02 - 1,58.10^{-10}$

$= 0,02 mol.L^{-1} \simeq [Cl^-]$

*Principe de la conservation de la matière

$[(CH_3)_3N] + [(CH_3)_3NH^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$

$$[(CH_3)_3N] = \frac{C_BV_B}{V_A+V_B} - \frac{C_AV_A}{V_A+V_B}$$

$$= \frac{C_BV_B}{V_A+V_B} - \frac{C_AV_A}{V_A+V_B}$$

$$= \frac{C_BV_B - C_AV_A}{V_A+V_B}$$

$$= \frac{0,05\times 20 - 0,1\times 5}{25}$$

$$= 0,02\text{mol.L}^{-1}$$

b/ $[(CH_3)_3N] = [(CH_3)_3NH^+]$: c'est une solution tant que son pH varie très peu :

+ Lors d'un ajout de faible quantité d'ions OH^- ou d'ion H_3O^+

+ Lors d'une dilution modérée.

5

1°) $7,6 \leq pH \leq 8,2$

2°) $7,6 \leq -\log[H_3O^+] \leq 8,2$

$-8,2 \leq \log[H_3O^+] \leq -7,6$

$10^{-8,2} \leq [H_3O^+] \leq 10^{-7,6}$

$$10^{-8,2} \leq \frac{Ke}{[OH^-]} \leq 10^{-7,6}$$

$$10^{7,6} \leq \frac{Ke}{[OH^-]} \leq 10^{8,2}$$

$10^{7,6}.10^{-14} \leq [OH^-] \leq 10^{8,2}.10^{-14}$

$3,98.10^{-7} mol.L^{-1} \leq [OH^-] \leq 1,58.10^{-6} mol.L^{-1}$

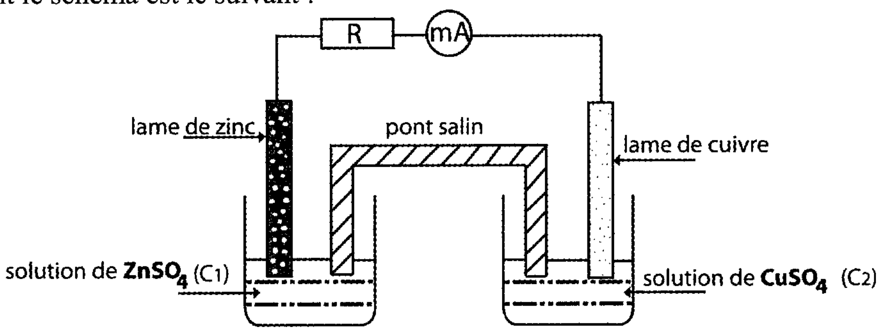
Les piles

❖ **La pile Daniell:**

➢ Tout dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique spontanée est **une pile électrochimique**

➢ **Une demi-pile est formée d'un conducteur électronique (métal, alliage métallique ou graphite) en contact avec un conducteur ionique (électrolyte).**

➢ La pile Daniell fait intervenir les couples redox $\mathbf{Zn^{2+} / Zn}$ et $\mathbf{Cu^{2+} / Cu}$ dont le schéma est le suivant :



Cette pile est symbolisée par : $\mathbf{Zn}\ |\mathbf{Zn^{2+}}\ (C_1)\ \|\ \mathbf{Cu^{2+}}\ (C_2)\ |\mathbf{Cu}$.

L'équation chimique associée s'écrit :

$$\mathbf{Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu}$$

➢ La force électromotrice de la pile Daniell est $\mathbf{E = E_{bD} - E_{bG}}$

➢ **Pile de type Daniell**

• $\mathbf{M_2 / M_2^{n+}}\ (C_1)\ ll\ \mathbf{M_1^{n+}}\ (C_2)\ /\ \mathbf{M_1}$.

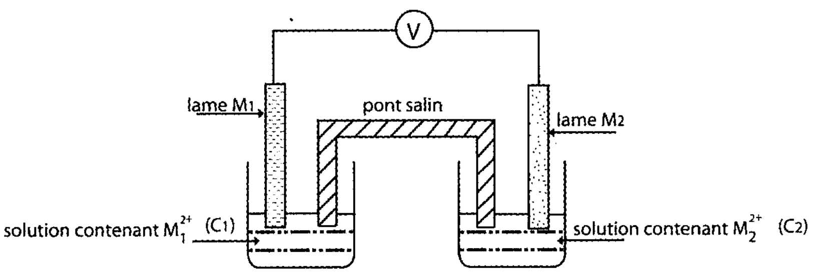
• **L'équation chimique associée est**

$$\mathbf{M_{2(sd)} + M_1^{n+} \rightleftharpoons M_2^{n+} + M_{1(sd)}}$$

Red₂ Ox₁ Ox₂ Red₁

➢ La force électromotrice de la pile $\mathbf{E = E_{bM1} - E_{bG}}$

❖ **Variations de la f.e.m d'une pile avec les concentrations:**



➢ Le symbole de cette pile est : $\mathbf{M_1^{2+}}\ (C_1)\ |\ \mathbf{M_1}\ \|\ \mathbf{M_2^{2+}}\ (C_2)\ |\ \mathbf{M_2}$.

- L'équation chimique associée s'écrit : $\mathbf{M_1 + M_2^{2+} \rightleftharpoons M_1^{2+} + M_2}$
- La f.e.m. E est définie comme étant la d.d.p entre la borne de droite et la borne de gauche :

$\mathbf{E = V_{borne\ droite} - V_{borne\ gauche}}$ (en circuit ouvert)

*** Si la borne de droite est le pôle (+) : E > 0.**

*** Si la borne de droite est le pôle (-) : E < 0.**

L'expression de la fem E est donnée par la formule de Nernst :

$$\mathbf{E = E° - \frac{0{,}06}{n}\log\Pi = E° - 0{,}03\log\frac{[M_1^{2+}]}{[M_2^{2+}]} = E° - 0{,}03\log\frac{C_1}{C_2}}$$

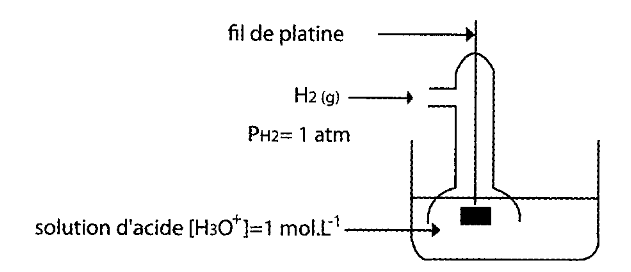
E° : f.e.m. normale (ou standard) (f.e.m. lorsque $\Pi = \mathbf{1}$ c.à.d. $\mathbf{[M_1^{2+}] = [M_2^{2+}]}$)
n : nombre d'électrons mis en jeu.

Lorsque la pile est usée (ne débite plus de courant), on atteint l'équilibre dynamique : $\mathbf{K = 10^{\frac{n.E°}{0,06}}}$

$\Pi = K$ et $E = 0$; d'où : $0 = E° - \frac{0{,}06}{n}\log K \Rightarrow \frac{0{,}06}{n}\log K = E° \Rightarrow \log K = \frac{n.E°}{0{,}06}$ soit

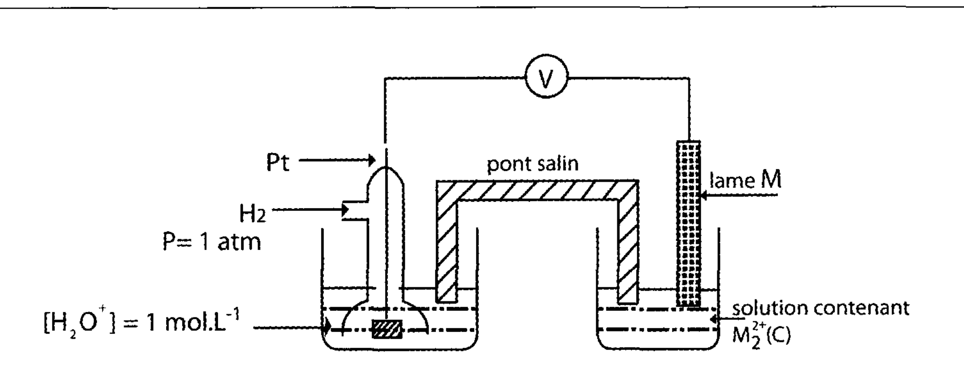
❖ **<u>Comparaison des pouvoirs oxydants des couples rédox</u> :**

- **L'électrode normale à hydrogène (ENH).**



- **<u>Potentiel normal d'électrode d'un couple redox</u> :**

Pour déterminer le potentiel normal d'électrode d'un couple M^{2+} / M, on réalise la pile suivante :



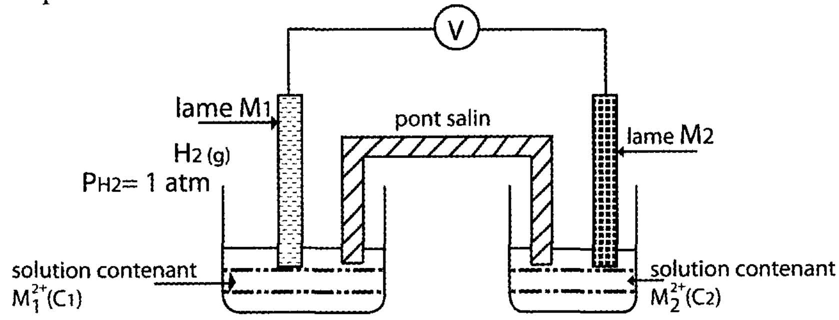
Pile permettant de mesurer le potentiel normal d'électrode E°(M^{2+}/M)

➢ **Comparaison des pouvoirs oxydants (ou réducteurs) des couples redox** :

- Plus **E°(M^{2+}/M)** est grand, plus les cations $\mathbf{M^{2+}}$ sont oxydants.
- Plus **E°(M^{2+}/M)** est faible, plus le métal **M** est réducteur.
- Pour deux couples redox $\mathbf{M_1^{2+} / M_1}$ et $\mathbf{M_2^{2+} / M_2}$, celui qui a le potentiel d'électrode normal le plus grand renferme l'oxydant le plus fort (donc le réducteur le plus faible).

❖ **Détermination de la f.e.m d'une pile et sens d'évolution:**

Soit le pile dont le schéma est le suivant :



- Le symbole correspondant est : $\mathbf{M_1} \mid \mathbf{M_1^{2+}} (C_1) / \parallel \mathbf{M_2^{2+}} (C_2) \mid \mathbf{M_2}$.
- L'équation chimique associée s'écrit :

$$\mathbf{M_1 + M_2^{2+} \rightleftharpoons M_1^{2+} + M_2}$$

- $$\mathbf{E = E° - 0{,}03 \log \frac{[M_1^{2+}]}{[M_2^{2+}]}}$$

$$\mathbf{= (E°_{(M22+/M2)} - E°_{(M12+/M1)}) - 0{,}03 \log \frac{C_1}{C_2}}$$

1er cas **E > 0**

M_2 → pôle (+).
M_1 → pôle (–).

Le courant circule de M_2→ M_1.
Les électrons circulent de M_1→ M_2.
La réaction possible spontanément est la réaction directe.

2ème cas **E < 0**

M_2 → pôle (–).
M_1 → pôle (+).

Le courant circule de M_1→ M_2.
Les électrons circulent de M_2→ M_1.
La réaction possible spontanément est la réaction in verse.

Enoncé

1

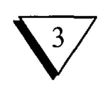
Choisir la (ou les) bonne (s)réponse (s).

1) Une pile électrochimique fait intervenir :
a- Une réaction acide-base
b- Une réaction d'oxydoréduction
c- Une réaction chimique quelconque
2) L'équation associée à une pile permet de déterminer :
a- Le schéma de la pile
b- Le symbole de la pile
c- La polarité de la pile
d- Le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
3) La polarité de la pile est déterminée par :
a- Le signe de la f.e.m de la pile
b- Le symbole de la pile
c- L'équation associée à la pile



Répondre par vrai ou faux

1) La f.e.m d'une pile est toujours positive
2) Le pont salin permet de faire circuler des électrons
3) La polarité de la pile est déterminée à partir de son schéma
4) Dans les conditions standards, la f.e.m. de la pile est égale à sa f.e.m. normale.
5) Le couple qui a le potentiel standard le plus élevé possède l'oxydant le plus fort
6) L'expression $E = E° - \frac{0,06}{n} \log\Pi$ est valable à :
a- 0°C
b- 20°C
c- 25°c



On considère la pile symbolisée par :

$$Cu \,|Cu^{2+}\,(1molL^{-1})\,||\,Fe^{2+}(1molL^{-1})\,|\,Fe$$

1- Ecrire l'équation de la réaction chimique associée à cette pile.
2- La mesure de la force électromotrice (f.é.m) donne E= - 0,78 V
a- Faire un schéma de la pile sur lequel on précisera le sens du courant électrique et celui du mouvement des électrons dans le circuit extérieur

b- Calculer la constante d'équilibre K relative à l'équation de la réaction chimique associée à cette pile.
Comparer les couples redox Cu^{2+} / Cu et Fe^{+2} /Fe
c- Ecrire l'équation de la réaction chimique spontanée lorsque la pile débite dans un circuit extérieur
d-Calculer les concentrations atteintes par Cu^{2+} et Fe^{2+} lorsque la pile ne peut plus débiter du courant électrique
On supposera que les volumes des solutions de droite et de gauche restent constants et égaux.



On réalise la pile symbolisée par:

$$Ni|Ni^{2+}(10^{-1}\ mol.L^{-1})\ ||\ Zn^{2+}(1mol.L^{-1})|\ Zn$$

1) Schématiser la pile et écrire l'équation chimique associée.
2) on donne la f.é.m de cette pile **E= -0,50V**
a- Déterminer les polarités des bornes ainsi que le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur
b- Donner l'expression de la f.é.m de la pile.
c- Calculer la valeur de la f.é.m normale de la pile ainsi que la constante d'équilibre
d- Comparer les couples redox mis en jeu.
Quelle est la réaction qui se produit spontanément si la pile débite un courant ?
3) Quelle est l'électrode dont la masse diminue au cours du fonctionnement.
4) Sachant que la diminution de masse de cette électrode est égale à 13 mg. Quelle est l'augmentation de masse de l'autre électrode?
On donne M_{Zn} =65g mol-1.; M_{Ni}=59 g mol-1.



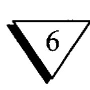
On donne $E^0_{Ni^{2+}/Ni}$ =-0,25 V,$E^0_{Zn^{2+}/Zn}$ =-O, 76V, $E^0_{Pb^{2+}/Pb}$ =-0,13V

1) On réalise la pile P_1 symbolisée par :

$$Ni\ |Ni^{2+}\ (0,01mol.L^{-1})\ ||\ Fe^{2+}\ (1mol.L^{-1})|Fe.$$

On constate que le courant circule dans un circuit extérieur de l'électrode de nickel (Ni) vers l'électrode de fer (Fe).
a) Écrire l'équation de la réaction spontanée, qui se produit dans la pile P_1. En déduire les modifications survenues dans chaque compartiment de la pile.
b) Monter que le potentiel normal du couple Fe^{2+} /Fe est inférieur à une valeur que l'on déterminera. En déduire si le fer est attaqué par une solution acide ou non.
2) On plonge maintenant une lame de zinc dans une solution contenant des ions Fe^{2+}. On constate la formation d'un dépôt.
a) Comparer les potentiels normaux des couples Fe^{2+} / Fe et Zn^{2+} /Zn.

b) Dire si l'on observe une réaction chimique quand on plonge une lame de fer dans une solution contenant des ions Pb^{2+}.
3) On réalise la pile P_2 en associant les deux couples Fe^{2+}/Fe (placé à gauche) et Zn^{2+}/Zn (placé à droite).
a) Donner le symbole de la pile P_2 et écrire l'équation chimique associée à cette pile.
b) Calculer $E^0_{Fe^{2+}/Fe}$ sachant que la f.é.m initiale de la pile P_2 est E_2 =-0,26 V quand $[Fe^{2+}] = 10^{-2}$ mol L^{-1} et $[Zn^{2+}]$ =1 mol L^{-1}.
c) Quelle est la constante d'équilibre relative à la réaction spontanée.


On réalise la pile de symbole :

$$\mathbf{Pt|H_2\ (P = 1Atm)\ |\ H_3O^+ (1mol.L^{-1})\ ||\ Sn^{2+}\ (1\ mol.L^{-1})\ ||\ Sn}$$

La f e m de cette pile est : $\mathbf{E_1 = -0,04\ V}$.
1– a- Faire un schéma annoté de cette pile en précisant ses polarités.
b -b_1 – Définir le potentiel standard (normal) d'un couple redox. Déduire le potentiel standard du couple Sn^{2+}/Sn.
-b_2- Quel est l'intérêt pratique de cette pile ?
C – Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile lorsqu'elle débite un courant.
d – Comparer, en le justifiant les pouvoirs réducteurs et oxydants des couples H_3O^+/H_2 et Sn^{2+}/Sn.
2- Le couple Sn^{2+}/Sn est utilisé maintenant avec le couple Pb^{2+}/Pb dans la pile de symbole

$$\mathbf{Pb\ |\ Pb^{2+}\ (C_2 = 0,1\ mol.L^{-1})\ ||\ Sn^{2+}(C_1 = 0,01\ mol.L^{-1})\ |\ Sn}$$

Le pont électrolytique de cette pile est constitué d'une solution gélifiée de chlorure de potassium ($K^+ + Cl^-$). La valeur de la f.e.m de cette pile est $\mathbf{E_2 = -0,04\ V}$.
a – Préciser le rôle du pont salin.
b – La valeur de la f.e.m standard (normale) de cette pile est : $\mathbf{E^\circ = -0,01\ V}$.
Déduire la valeur du potentiel standard du couple Pb^{2+}/Pb.
C – Calculer la valeur de la constante d'équilibre K de cette pile.
3– a- Ecrire l'équation de la réaction spontanée qui se déroule dans la pile lorsqu'elle débite un courant.
b – Dresser le tableau d'avancement de cette réaction sachant que les deux solutions ont le même volume.
c- Calculer $\mathbf{[Sn^{2+}]}$ et $\mathbf{[Pb^{2+}]}$ lorsque la pile est totalement usée
4 – Le système étant en équilibre dynamique, on dissout quelques cristaux de sulfate d'étain ($Sn^{2+} + SO_4^{2-}$) dans la compartiment d'étain (sans variation de volume).

Déterminer le sens d'évolution spontané du système. Déduire les polarités de la pile.

7

Etude d'un document scientifique : Les piles alcalines

Une pile alcaline, on croit souvent que c'est de l'électricité en boîte. En fait, c'est plutôt une pompe « aspirante et refoulant [(1)] » qui fait circuler des électrons dans un circuit électrique branché aux bornes de la pile. Afin de comprendre le fonctionnement de cette pile, ouvrons une pile à oxyde de manganèse, par exemple.

A l'extérieur, une enveloppe, souvent en matière plastique. En dessous, un boitier en acier est relié à la partie marquée « + ». Au contact de l'enveloppe une pâte gélatineuse contient une poudre noire : c'est du dioxyde de manganèse dont les atomes de manganèse sont avides[(2)] d'électrons selon la demi-réaction :

$$\mathbf{MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnO(OH) + OH^-}$$

Le compartiment intérieur contient une tige d'acier plongée dans une poudre de zinc. Les atomes de zinc métallique peuvent perdre des électrons comme suit :

$$\mathbf{Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-}$$

Les deux compartiments anodique et cathodique sont séparés par une couche de potasse gélifiée ($K^+ + OH^-$).En raison d'une aspiration, d'un côté et, d'une poussée de l'autre, les électrons circulent d'un coté à un autre jusqu'à épuisement des réactifs. La pile est usée, il faut la recycler.

- Refouler[(1)] : faire reculer = repousser
- Avide[(2)] d'électrons : apte à aspirer des électrons

+
Boîtier en acier
MnO2
+
carbone graphite
Electrolyte
Séparateur inhibé de
(K^+,OH^-)
Poudre de zinc
Conducteur métallique
Joint séparateur
Fond en acier
E=1.5 V

Questions

1- Dégager du texte ce qui qualifie la pile de pile sèche et alcaline.

2- Montrer que la pile à oxyde de manganèse est un exemple de pile électrochimique.

3- Préciser la partie aspirante et la partie refoulant des électrons de la pile à oxyde de manganèse.

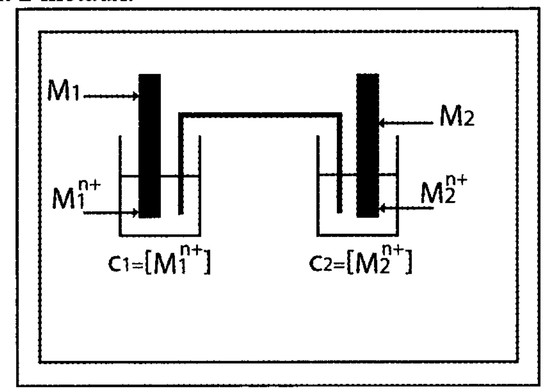
4- Déduire du texte

a- Le symbole de la pile.

b- l'équation bilan de la réaction qui a lieu lorsque la pile débite un courant et préciser les couples redox mis en jeu.

8

On réalise une pile électrochimique schématisée par la **figure-1-** à l'aide de 2 couples redox ou' M_1 et M_2 sont 2 métaux.



1- a- Donner le symbole de cette pile.

b- Donner l'équation chimique qui lui est associée.

c- Quel est le nom de l'élément d'association des 2 demi-piles? peut-il être remplacé par un fil métallique ? justifier

2- Pour $C_1 = 0.5 mol.L^{-1}$ et $C_2 = 10^{-2} mol.L^{-1}$ la f.e.m de la pile est $E_1 = -0.65$ v

a- Déduire la polarité de cette pile et donner l'équation de la réaction spontanée.

b- En considérant l'équation de la réaction associée, exprimer la valeur de la f.e.m E_1 en fonction de la f.e.m normale E^0 de la pile; du nombre **n** d'électrons échangés et des concentrations des constituants.(On prend n= 2)

3- La force électromotrice de la pile :

(Pt | H_2 (1 atm) | H^+ (1 mol.$L^{-1)}$ || M_1^{n+}(1mol.L^{-1}) | M1 est $E^0_1 = 0.34$v.

a- Définir le potentiel **normal** d'un couple redox et représenter la pile qui permet de le mesurer.

b- Déduire de ce qui précède les potentiels **normaux** des couples :

M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2.

c- Identifier à partir du tableau suivant les métaux M_1 et M_2.

Couple	Cu^{2+}/Cu	Ni^{2+}/Ni	Fe^{2+}/Fe
E^0 (v)	0.34	- 0.26	- 0.44

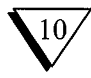
4- La pile étant usée
a- Déterminer la constante d'équilibre relative à l'équation associée
b- Déduire la composition du mélange à l'équilibre. On suppose que le volume des deux compartiments est le même
c- Quelles observations peut-on noter si on ajoute quelques gouttes des ions OH^- dans le compartiment contenant les ions $M_2{}^{n+}$.



1) On considère la pile (A) suivante :

$$Pt|H_2(1atm)|HO_3{}^+(1mol.L^{-1})||Fe^{2+}\ (1mol.L^{-1})|Fe.$$

La f.e.m de cette pile est **E = - 0,44V**.
a) Faire le schéma de la demi-pile normale à hydrogène.
b) Déterminer la valeur du potentiel normal du couple (Fe^{2+}/Fe).
2) On réalise une deuxième pile (**B**) en associant les deux demi-piles suivantes
→ Une lame de **fer** plongeant dans une solution de sulfate de fer II de concentration **1mol.L^{-1}**, placée à gauche.
→ Une lame de **zinc** plongeant dans une solution de sulfate de zinc de concentration **10^{-3}mol.L^{-1}**, placée à droite.
Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin ($K^+ + Cl^-$).
a) Faire le schéma de la pile.
b) Ecrire l'équation de la réaction associée à cette pile.
c) Sachant que la f.e.m de la pile est égale à **- 0,41V**, déterminer le potentiel normal du couple (Zn^{2+}/Zn).
d) Classer par pouvoir réducteur croissant les 3 couples H_3O^+/H_2, Zn^{2+}/Zn et Fe^{2+}/Fe.
3) On relie les électrodes de la pile (**B**) à un résistor de faible résistance.
a) Préciser la polarité de la pile.
Indiquer le sens du courant.
b) Ecrire l'équation de la réaction spontanée.
c) Calculer sa constante d'équilibre.
d) La masse de l'une des électrodes diminue, laquelle ?



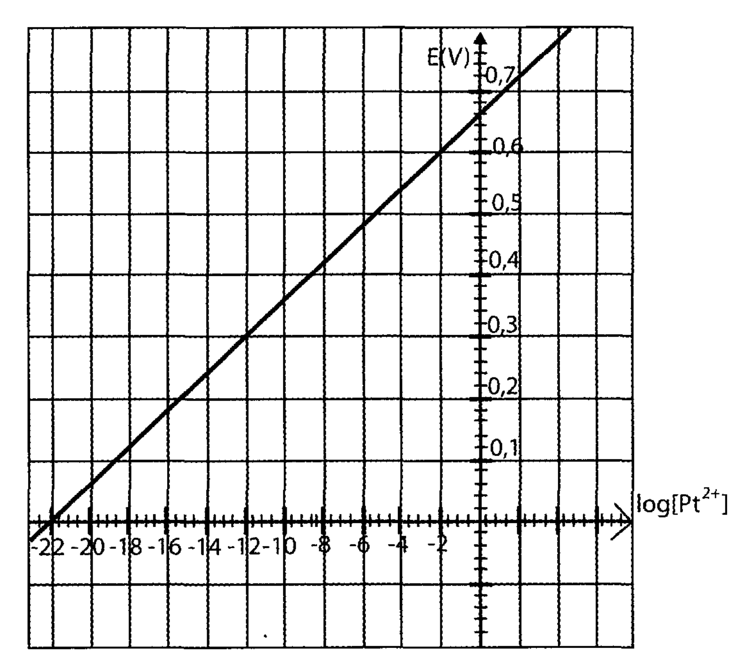
1°) On réalise la pile (**P_1**) formée par l'électrode normale à hydrogène (**E.N.H**) placé à gauche et le couple Ni^{2+}/Ni placé à droite avec **$[Ni^{2+}]$ =1 mol.L^{-1}**.
La mesure de la f.e.m de cette pile donne **E = - 0,25 V**.
Déterminer la valeur de E°(Ni^{2+}/Ni).

2°) On réalise la pile (**P_2**) en associant les 2 couples redox suivants : **Ni^{2+}/Ni** placé à droite et **Co^{2+}/Co** placé à gauche.
On donne **E°(Co^{2+}/Co) = - 0,28 V**.
a- Donner le symbole et l'équation chimique associée de cette pile.
b- Déterminer la f.e.m normale **E°** de la pile (**P_2**). En déduire la valeur de la constante d'équilibre **K** relative à l'équation chimique associée à la pile (**P_2**).
c- Calculer la concentration des ions **Co^{2+}** et **Ni^{2+}** à l'équilibre chimique, sachant que les deux solutions contenant ces ions ont le même volume et qu'à l'état initial les concentrations de **Co^{2+}** et **Ni^{2+}** sont égales à **1mol.L^{-1}.**

11

Une étude expérimentale de l'influence des concentrations sur la f.e.m d'une pile électrochimique a permis d'obtenir la courbe ci dessous.
La pile étudiée est à électrode en cuivre Cu et en platine Pt placé à droite.

La concentration des ions Cu^{2+} est fixée à une mol.L^{-1}.



1-On change la concentration des ions Pt^{2+} et on relève pour plusieurs valeurs de [Pt^{2+}], la f.e.m de la pile :

a- Justifier l'allure de la courbe ci contre.
b- Déterminer graphiquement
b-1- la f.e.m normale de cette pile

b-2- La concentration des ions Pt^{2+} lorsque la pile est usée.

c- Calculer la constante d'équilibre relative à l'équation associée à la pile.

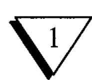
2- On choisit $[Pt^{2+}]$= 0,4m $mol.L^{-1}$

a- calculer la f.e.m de la pile.

b- Donner son schéma et son symbole.

c- Indiquer sur ce schéma le sens du courant et celui des électrons en circuit fermé ainsi que celui des porteurs de charges au niveau du pont électrolytique.

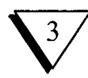
Corrigé



1°) b
2°) a et b
3°) a



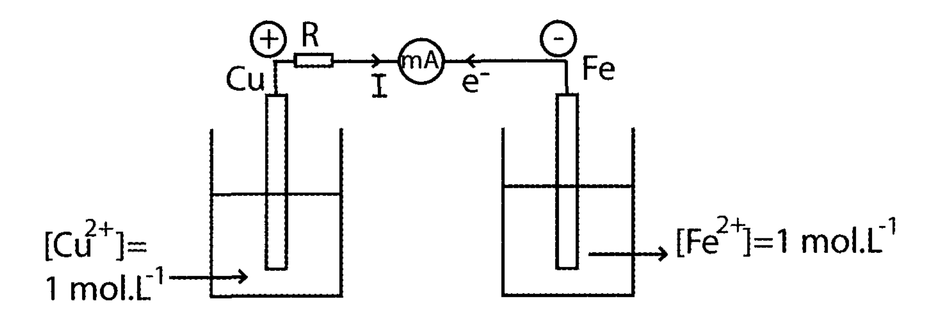
1°) faux
2°) faux
3°) faux
4°) vrai
5°) vrai
6°) à 25°C



1°) $Cu + Fe^{2+} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Cu^{2+} + Fe$

2°)a/ E<0 $\Rightarrow V_D - V_G < 0 \Rightarrow Fe \rightarrow$ ① pôle négatif

$Cu \rightarrow$ ② pôle positif



b/ $E = E^0 - 0,03 \log \dfrac{[Cu^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$

c/ $[Cu^{2+}] = [Fe^{2+}] = 1 mol.L^{-1}$

$\Rightarrow E^0 = E = -0,78V$

$K = \dfrac{E^0}{10^{0,03}} = 10^{\frac{-0,78}{0,03}} = 10^{-26}$

$K < 1 \Rightarrow$ les entités de deuxième membre sont plus forts.

$\Rightarrow Cu^{2+}$ est plus oxydant que Fe^{2+}

Fe est plus réducteur que Cu

c/ E<0 $\Rightarrow$ le sens (-1) est possible spontanément.

$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu$

d/

$$Cu + Fe^{2+} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Cu^{2+} + Fe$$

$t = 0$ $\quad 1mol.L^{-1} \quad 1mol.L^{-1}$

t_f $\quad 1 + Y_f \quad 1 - Y_f$

$$K = \frac{[Cu^{2+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}} = \frac{1 - Y_f}{1 + Y_f}$$

$K + KY_f = 1 - Y_f \Rightarrow Y_f(K+1) = 1 - K$

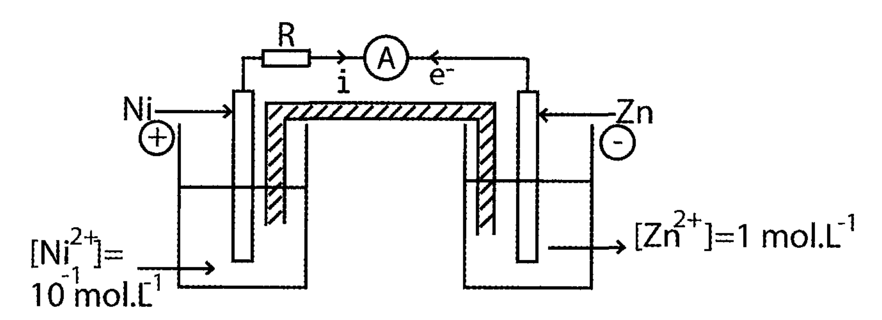
$$Y_f = \frac{1-K}{1+K} = \frac{1-10^{-26}}{1+10^{-26}} = 1$$

$\Rightarrow [Cu^{2+}]_{eq} = 1 - 1 = 0mol.L^{-1}$

$[Fe^{2+}]_{eq} = 1 + Y_f = 2mol.L^{-1}$

4

1°) $N_i \mid N_i^{2+} \parallel Zn^{2+} \mid Zn$



$N_{i_{sd}} + Zn^{2+} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} N_i^{2+} + Zn_{sd}$

2°) a/ E = - 0,5V

$E < 0;\ E = V_D - V_G \Rightarrow V_D < V_G$

$N_i \rightarrow$ Le pôle positif

$Zn \rightarrow$ Le pôle négatif

b/ $E = E^0 - 0,03\log\pi$

$$E = E^0 - 0,03\log\frac{[N_i^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

c/ $E^0 = E + \log\frac{[Ni^{2+}]}{[Zn^{2+}]}.0,03$

$$= 0,03 + 0,03\log 10^{-1} = -0,53V$$

$Eq.dy \Leftrightarrow E = 0 \Leftrightarrow \pi = K(pile\ usée)$

$0 = E^0 - 0,03\log K$

$$\log K = \frac{E^0}{0,03} \Rightarrow K = 10^{\frac{E^0}{0,03}}$$

$$= 10^{\frac{-0,5}{0,03}}$$

$K = 2,15.10^{-18}$

d/ Les couples :

Zn^{2+}/Zn et N_i^{2+}/N_i

$K < 1 \Rightarrow$ Les espèces droites sont plus fortes

$\Rightarrow Zn$ est plus réducteur que N_i

N_i^{2+} est plus oxydant que Zn^{2+}

$E < 0 \Rightarrow (-1)$ possible spontanément.

Remarque :

On peut comparer π à K . $\pi = \frac{[N_i^{2+}]}{[Zn^{2+}]} = \frac{10^{-1}}{1} = 0,1 > K = 2,15.10^{-18}$

$\pi > K \Rightarrow (-1)$ est possible spontanément

$Zn_{sd} + N_i^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + N_{i_{sd}}$

3°) Le zinc subit une oxydation donc la masse de la plaque de zinc diminue.

4°) $n_{Zn(réagit)} = n_{Ni(formé)}$

$$\frac{m_{Zn}}{M_{Zn}} = \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} \Rightarrow m_{Ni} = \frac{m_{Zn}}{M_{Zn}} \times M_{Ni}$$

$$= 13 \times \frac{59}{65}$$

$$= 11,8mg$$

5

$E^0_{N_i^{2+}/N_i} = -0,25V ; E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V ; E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13V$

1°) $P_1 : N_i \mid N_i^{2+}(0,01M) \parallel Fe^{2+}(1mol.L^{-1}) \mid Fe$

a/ L'équation associée :

$N_i^{2+} + Fe \rightleftharpoons N_i^{2+} + Fe$

Le pole positif est celui de gauche donc $E = V_D - V_G < 0$

D'où la réaction inverse est possible spontanément :

$N_i^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + N_i$

Autrement :

$Les\ électrons\ circulent\ de : Fe \rightarrow Ni \Rightarrow Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

$N_i^{2+} + 2e^- \rightarrow N_i$

$Fe_{sd} + N_i^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + N_{i_{sd}}$

Les modifications :

- La plaque de fer se dégrade.
- La plaque de Ni augmente de masse
- $[Fe^{2+}]$ augmente
- $[N_i^{2+}]$ diminue

b/ $E = E^0 - 0,03\log\pi = E^0 - 0,03\log\frac{[N_i^{2+}]}{[Fe^{2+}]} < 0$

$\Leftrightarrow E^0 < 0,03\log\frac{[N_i^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$

$\Leftrightarrow E^0 < 0,03\log 10^{-2}$

$\Leftrightarrow E^0 < -0,06$

$or\ E^0 = E_d^0 - E_g^0$

$= E^0_{Fe^{2+}/Fe} - E^0_{N_i^{2+}/Ni}$

$\Rightarrow E^0_{Fe^{2+}/Fe} - E^0_{N_i^{2+}/Ni} < -0,06$

$E^0_{Fe^{2+}/Fe} < -0,06 + E^0_{N_i^{2+}/Ni}$

$E^0_{Fe^{2+}/Fe} < -0,06 - 0,25 = -0,31V$

$E^0_{Fe^{2+}/Fe} < 0 \Rightarrow$ Fe est plus réducteur que l'hydrogène.

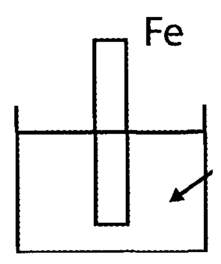
$\Rightarrow$ Le fer (Fe) est attaqué par une solution acide.

2°) a/ $\left.\begin{array}{l} Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe \\ Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \end{array}\right\} \Rightarrow Fe^{2+} + Zn \rightarrow Fe + Zn^{2+}$

Zn a réduit Fe.

Zn est plus réducteur que Fe $\Rightarrow E^0_{Zn^{2+}/Zn} < E^0_{Fe^{2+}/Fe}$

b/



$$\left.\begin{array}{l} E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13V \\ E^0_{Fe^{2+}/Fe} < -0,31 \end{array}\right| \Rightarrow E^0_{Fe^{2+}/Fe} < E^0_{Pb^{2+}/Pb}$$

Fe est plus réducteur que Pb

Fe réduit Pb^{2+} et on observe un dépôt de plomb.

3°) a/ $P_2 : Fe \,|\, Fe^{2+}(C_2) \,||\, Zn^{2+}(C_1) \,|\, Zn$

b/ $E_2 = E^0 - 0,03\log\dfrac{[Fe^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$

$$E^0 = E_2 + 0,03\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

$$E^0_{Zn^{2+}/Zn} - E^0_{Fe^{2+}/Fe} = E_2 + 0,03\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

$$E^0_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - E_2 - 0,03\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

$$= -0,76 + 0,26 + 0,06$$

$$= -0,76 + 0,26 + 0,06$$

$$= -0,44V$$

c/L'équation associée :

$$Fe + Zn^{2+} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Fe^{2+} + Zn$$

$E_2 < 0 \Rightarrow (-1)$ est possible spontanément

$\Rightarrow K$ relative à l'équation associée est $K = 10^{\frac{K_0}{0,03}}$

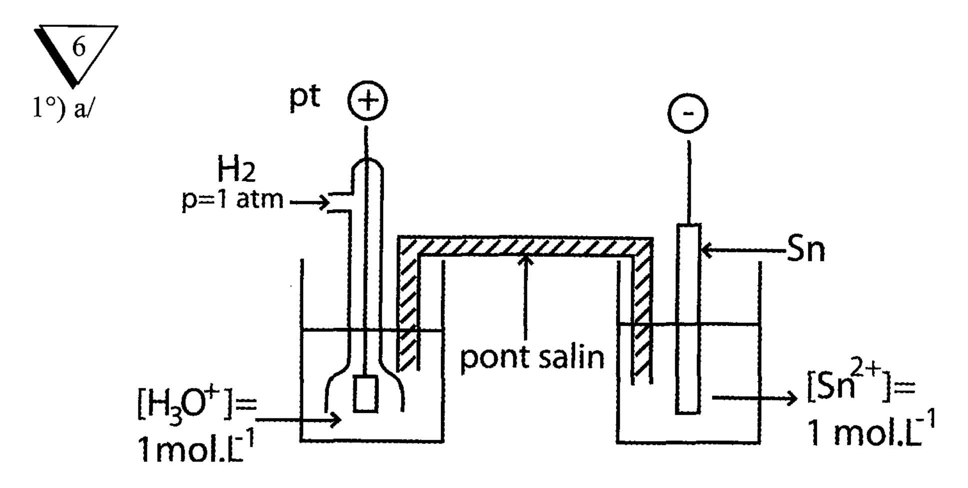
$E^0 = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,76 + 0,44 = -0,32V$

$K = 10^{\frac{-0,32}{0,03}} = 2,15.10^{-11}$

K' relative au sens spontané est $K' = \frac{1}{K} = 4,65.10^{10}$

6

1°) a/



$E_1 < 0 \Rightarrow S_n \rightarrow (\text{-})$

$P_t \rightarrow (+)$

b_1 / Le potentiel normal d'un couple redox Ox_i / Rd_i est la force électromotrice de la pile formée par la demi-pile normale à hydrogène placée à gauche et la demi-pile formée par le couple $Ox_i / \text{Re}\, d_i$ placé à droite avec $[Ox_i] = 1 mol.L^{-1}$

$E^0_{Sn^{2+}/Sn} = E_1 = -0,04V$

b_2 / Cette pile permet de mesurer le potentiel normal du couple $Ox_i / \text{Re}\, d_i$ et de comparer le $Ox_i / \text{Re}\, d_i$ au couple H_3O^+ / H_2.

c/ L'équation associée est :

$$H_{2_{(g)}} + 2H_2O + Sn^{2+} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2H_3O^+ + Sn$$

$E_1 < 0 \Rightarrow (-1)$ est possible spontanément.

$$Sn + 2H_3O^+ \rightarrow Sn^{2+} + H_2 + 2H_3O^+$$

d/ $E^0_{Sn^{2+}/Sn} < 0 \Rightarrow Sn$ est plus réducteur que H_2 et Sn^{2+} est au moins oxydant que H_3O^{+}.

2°) a/ Le pont salin permet la fermeture du circuit et assure la neutralité électrique des solutions dans les deux compartiments sans se mélanger.

b/ $E^0 = E^0_{Sn^{2+}/Sn} - E^0_{Pb^{2+}/Pb}$

$\Rightarrow E^0_{Pb^{2+}/Pb} = E^0_{Sn^{2+}/Sn} - E^0$

$= -0,04 + 0,01 = -0,03V$

c/ $K = 10^{\frac{E^0}{0,03}} = 10^{-\frac{0,01}{0,03}} = -0,464$

3°) a/ $E_2 < 0 \Rightarrow$ La réaction inverse est possible spontanément.

$Sn + Pb^{2+} \rightarrow Sn^{2+} + Pb$

b/ $Sn^{2+} + Pb \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Sn + Pb^{2+}$

$t=0$	C_1	C_2
t	$C_1 + Y$	$C_2 - Y$
t_f	$C_1 + Y_f$	$C_2 - Y_f$

c/ Pile usée $\Rightarrow E = 0 \quad et \quad \pi = K$

$$K = \frac{[Pb^{2+}]_{eq}}{[Sn^{2+}]_{eq}} = \frac{C_2 - Y_f}{C_1 + Y_f}$$

$KC_1 + KY_f = C_2 - Y_f \Rightarrow Y_f(K+1) = C_2 - KC_1$

$$\boxed{Y_f = \frac{C_2 - KC_1}{1+K}}$$

AN $Y_f = \dfrac{0,1 - 0,464 \times 0,01}{1 + 0,464} = 0,065 mol.L^{-1}$

$[Sn^{2+}]_{eq} = C_1 + Y_f = 0,01 + 0,065 = 0,075 mol.L^{-1}$

$[Pb^{2+}]_{eq} = C_2 - Y_f = 0,1 - 0,065 = 0,035 mol.L^{-1}$

4°) A l'équilibre :

$$E_{eq} = E^0 - 0,03 \log \frac{[Pb^{2+}]_{eq}}{[Sn^{2+}]_{eq}} = 0V$$

On dissout quelques cristaux de sulfate d'étain

$\Rightarrow [Pb^{2+}] augmente \Rightarrow \log \dfrac{[Pb^{2+}]}{[Sn^{2+}]}$ augmente $\Rightarrow$ E diminue et devient négatif.

E<0 $\Rightarrow$ Le système évolue dans le sens inverse $\Leftrightarrow$ $Sn \rightarrow$ (-) le pole positif
$Pb \rightarrow$ (+) le pole négatif

7

1°) –Pate gélatineuse
- Poudre de zinc
- Couche de potasse gélifiée

} $\Rightarrow$ Pile sèche.

K^+ est un alcalin $\Rightarrow$ la pile est dite alcaline.

2°) Elle est le siège d'une réaction d'oxydoréduction.

3°) La partie refoulant : le compartiment qui contient une tige d'acier plongée dans une poudre de zinc.

La partie aspirante : le compartiment qui contient le dioxyde de manganèse.

4°) a/ $Zn \mid Zn(OH)_4^{2-} \parallel MnO_2 \mid MnO(OH)$

b/

$$2\times(MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnO(OH) + OH^-)$$

$$Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$$

$$2MnO_2 + 2H_2O + Zn + 4OH^- \rightarrow 2Mn(OH) + 2OH^- + Zn(OH)_4^{2-}$$

$$\Rightarrow 2MnO_2 + 2H_2O + Zn + 2OH^- \rightarrow 2Mn(OH) + Zn(OH)_4^{2-}$$

8

1°)a/ $M_1 \mid M_1^{n+} \parallel M_2^{n+} \mid M_2$

b/ $M_{1sd} + M_2^{n+} \rightleftharpoons M_1^{n+} + M_{2_{sd}}$

c/ Le pont salin, il ne peut pas être remplacé par un fil métallique, car le pont assure la neutralité électrique par déplacement d'ions alors que le fil ne laisse passer que des électrons.

2°) a/ $E_1 < 0 \Rightarrow M_2 = le\ pole\ négatif\ et\ M_1 = le\ pole\ positif.$

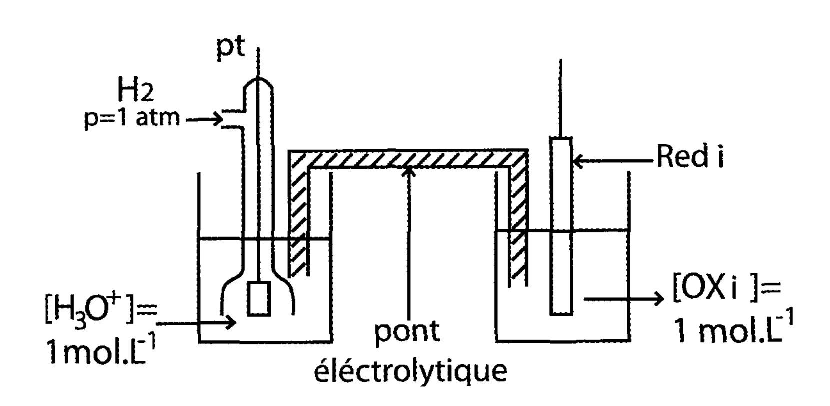
$E_1 < 0 \Rightarrow$ l'équation de la réaction spontanée est la réaction inverse.

$\Leftrightarrow M_2 + M_1^{n+} \rightarrow M_2^{n+} + M_1$

b/ $E_1 = E^0 - 0,03\log\frac{[M_1^{2+}]}{[m_2^{2+}]}$

$$E_1 = E^0 - 0,03\log\frac{C_1}{C_2}$$

3°) a/ Le potentiel normal d'un couple redox $Ox_i / \mathrm{Re}d_i$ est la f.e.m de la pile formée par l'électrode normale à hydrogène placée à gauche et le couple $Ox_i / \mathrm{Re}d_i$ placé à droite.



b/* $E_1^0 = E^0_{M_1^{2+}/M_1} = 0,34V$

*D'après 2-b) $E_1 = E^0 - 0,03\log\frac{C_1}{C_2}$

$$\Rightarrow E^0 = E_1 + 0,03\log\frac{C_1}{C_2}$$

$$= -0,65 + 0,03\log\frac{0,5}{10^{-2}} = -0,599V$$

Or $E^0 = E_2^0 - E_1^0 \Rightarrow E_2^0 = E^0 + E_1^0$

$$= -0,599 + 0,34 \simeq -0,26V$$

$$\Leftrightarrow E_2^0 = E^0_{M_2^{2+}/M_2} = -0,26V$$

c/ $M_1 = Cu$ et $M_2 = N_i$

4°) a/ $K = 10^{\frac{E^0}{0,03}} = 10^{\frac{-0,599}{0,03}} = 10^{-20}$

b/ $Cu + N_i^{2+} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Cu^{2+} + N_i$

$t = 0$ $\quad C_2 \quad\quad C_1$

t_f $\quad C_2 + Y_f \quad\quad C_1 - Y_f$

$$K=\frac{[Cu^{2+}]_{eq}}{\left[N_i^{2+}\right]_{eq}}=\frac{C_1-Y_f}{C_2+Y_f}$$

$$\Rightarrow KC_2+KY_f=C_1-Y_f\Rightarrow Y_f(K+1)=C_1-KC_2$$

$$\boxed{Y_f=\frac{C_1+KC_2}{K+1}}\Rightarrow Y_f=\frac{0,5-10^{-20}.10^{-2}}{10^{-20}+1}\simeq 0,5mol.L^{-1}$$

$$\Rightarrow[M_1^{n+}]=[Cu^{2+}]=C_1-Y_f=0,5-0,5=0mol.L^{-1}$$

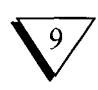
$$[M_2^{n+}]=[N_i^{2+}]=C_2+Y_f=10^{-2}+0,5=0,51mol.L^{-1}$$

c/ $E_1=E^0-0,03\log\frac{[M_1^{2+}]}{[M_2^{2+}]}=0$

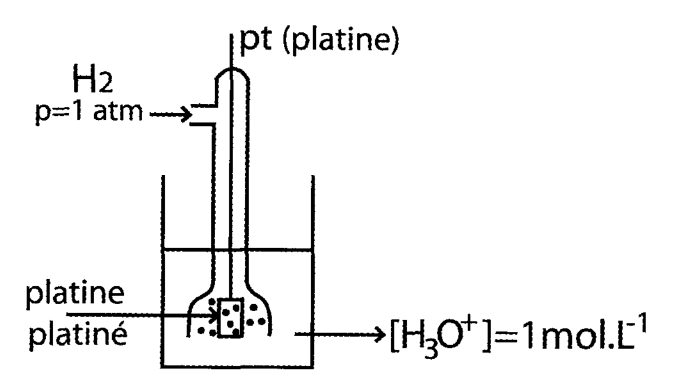
$M_2^{2+}+2OH^-\rightarrow M_2(OH)_{2_{sd}}$

$\Rightarrow[M_2^{2+}]$diminue $\Rightarrow E_1$ devient positif

$\Rightarrow$ le sens (1) devient spontané et $M_2\rightarrow(+)$ *et* $M_1\rightarrow(-)$

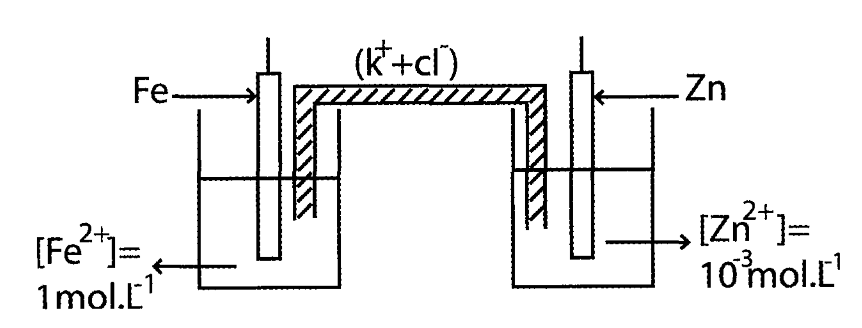


1°) a/



b/ $E^0_{Fe^{2+}/Fe}$ = la f.e.m de la pile (A)
=-0,44V

2°) a/



b/ $Fe_{sd} + Zn^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Zn_{sd}$

c/ $E = E^0 - 0,03\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$

$E^0 = E + 0,03\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$

$= -0,41 + 0,03\log\frac{1}{10^{-3}} = -0,41 + 0,09$

$= -0,32V$

$or \quad E^0 = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - E^0_{Fe^{2+}/Fe} \Rightarrow$

$\Rightarrow E^0_{Zn^{2+}/Zn} = E^0 + E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,32 - 0,44 = -0,76V$

d/ $E^0_{Zn^{2+}/Zn} < 0 \Rightarrow Zn$ est plus réducteur que H.

$E^0_{Fe^{2+}/Fe} < 0 \Rightarrow Fe$ est plus réducteur que H.

$E^0_{Zn^{2+}/Zn} < E^0_{Fe^{2+}/Fe} \Rightarrow Zn$ est plus réducteur que Fe.

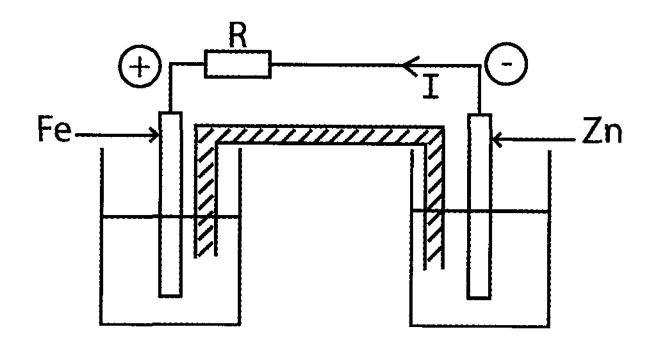
$H_3O^+ / H_2 \qquad Fe^{2+} / Fe \qquad Zn^{2+} / Fe$

$\Rightarrow$ ——+————————+————————+→ pouvoir réducteur croissant

3°) a/ $E = E_D - E_G = -0,041V < 0 \Rightarrow$

La borne de droite est le pole négatif (-).

La borne de gauche est le pole positif (+).



b/

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$

$Zn + Fe^{2+} \rightarrow Fe + Zn^{2+}$: c'est l'équation inverse de l'équation associée.

c/ La constante d'équilibre relative à l'équation associée est $K = 10^{\frac{E^0}{0,03}} = 10^{-\frac{0,32}{0,03}}$

$= 10^{-10,66}$

$\Rightarrow K'$ relative à l'équation de la réaction spontanée est $K' = \dfrac{1}{K} = 10^{10,66}$

d/ Zn subit une oxydation $\Rightarrow$ sa masse diminue.

10

1°) $E^0_{N_i^{2+}} / N_i$ = La f.e.m de la pile (P_1) = E = -0,25 V

$\mathrm{CO} + \mathrm{N_i^{2+}} \rightleftarrows \mathrm{CO^{2+}} + \mathrm{N_i}$

2°) a/ $CO_{sd} \mid CO^{2+} \parallel N_i^{2+} \mid N_{i_{sd}}$ $\quad (P_2)$

b/

$E^0 = E^0_{Ni^{2+}/Ni} - E^0_{CO^{2+}/CO}$

$= -0,25 - (-0,28) = 0,03V$

$K = 10^{\frac{E^0}{0,03}} = 10^{\frac{0,03}{0,03}} = 10$

c/à t=0 $\quad E = E^0 = 0,03V \Rightarrow (1)$ est possible spontané

$$CO + Ni^{2+} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} CO^{2+} + Ni$$

$t = 0$	1	1
t_f	$1 - Y_f$	$1 + Y_f$

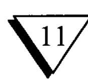
$$K = \frac{[CO^{2+}]_{eq}}{[Ni^{2+}]_{eq}} = \frac{1+Y_f}{1-Y_f} \Rightarrow K - KY_f = 1 + Y_f$$

$$Y_f(1+K) = K - 1 \Rightarrow \boxed{Y_f = \frac{K-1}{1+K}}$$

AN $Y_f = \frac{10-1}{1+10} = \frac{9}{11} = 0,81 mol.L^{-1}$

$[CO^{2+}]_{eq} = 1 + Y_f = 1,81 mol.L^{-1}$

$[Ni^{2+}]_{eq} = 1 - Y_f = 0,19 mol.L^{-1}$



1°) a/ $Cu \mid Cu^{2+} \parallel Pt^{2+}_{(C)} \mid Pt$

L'équation associée à cette pile est $Cu + Pt^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Pt$

$$E = E_0 - 0,03 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Pt^{2+}]}$$

$$= E_0 - 0,03 \log \frac{1}{C}$$

$$= E_0 - 0,03 \log 1 + 0,03 \log C$$

$E = 0,03 \log C + E_0$ de la forme $E = A \log C + B$ c'est une droite affine avec :

A= La pente de la droite

A=0,03

B= L'ordonnée à l'origine

B= E^0

b/ b_1) $B = E^0 = 0,66V$

b_2) La pile est usée $\Rightarrow E = 0$

$\Rightarrow \log[Pt^{2+}] = -22 \Rightarrow [Pt^{2+}] = 10^{-22} mol.L^{-1}$

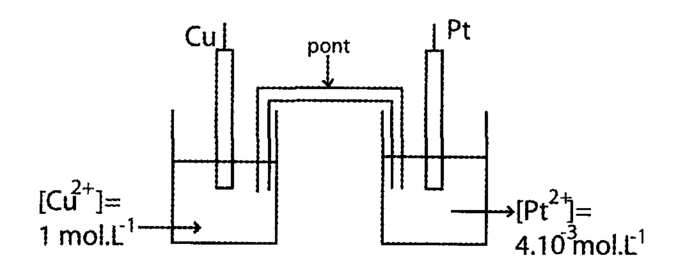
c/ $K = 10^{\frac{E^0}{0,03}} = 10^{\frac{0,66}{0,03}} = 10^{22}$

2°) $[Pb^{2+}] = 0,4 m.mol.L^{-1} = 0,4.10^{-3} mol.L^{-1}$

a/ $E = E^0 + 0,03 \log[Pt^{2+}]$

$= 0,66 + 0,03 \log(4.10^{-4}) = 0,558V$

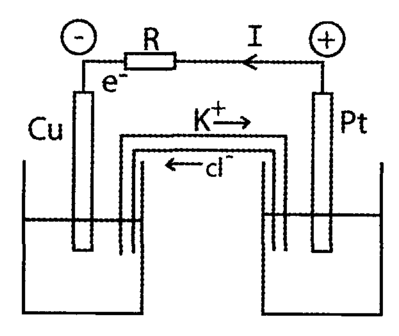
b/



Symbole :

$Cu \mid Cu^{2+}(1M) \parallel Pt^{2+}(0,4mmol) \mid Pt$

c/ E>0



Electrolyse

I- Rappel du cours

• **Transformation spontanée :**

➢ Une transformation est dite spontanée si elle se produit sans intervention d'agent extérieur. Dès que les réactifs sont mis en présence la réaction se déclenche.

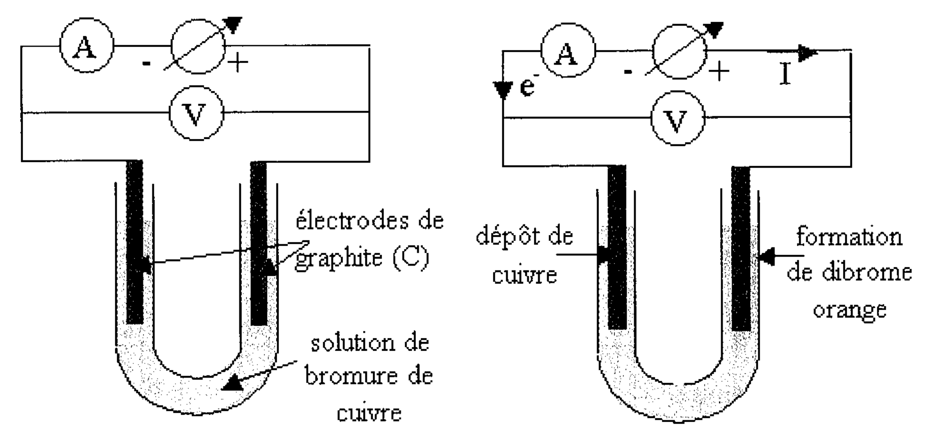
➢ Exemple : Réaction spontanée entre le cuivre (métal) et le dibrome en solution aqueuse : $Cu_{(s)} + Br_{2\,(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)}$

• **Transformation imposée : l'électrolyse**

➢ Lorsqu'un générateur fournit suffisamment d'énergie électrique à un système chimique, il peut le forcer à évoluer dans le sens contraire du sens d'évolution spontanée.

➢ Il est possible de forcer la réaction en lui apportant de l'énergie grâce à un générateur.

➢ Exemple : On impose une tension à une solution de bromure de cuivre à 0,1 $mol.L^{-1}$ dans un tube en U :



Lorsque la tension appliquée est trop faible (U < 1,2V) il ne se passe rien. Pour une tension appliquée supérieure à 1,2V, on observe un dépôt de cuivre sur l'électrode négative (cathode) et l'apparition de dibrome en solution au voisinage de l'électrode positive (anode).

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Br_{2\,(aq)}$

C'est la réaction inverse de celle correspondant à l'évolution spontanée.

• **L'électrolyse :**

➢ L'électrolyse est une transformation forcée, due à la circulation du courant imposé par un générateur, le système évoluant en sens inverse de celui de la transformation spontanée.

✓ **L'électrode** où se produit **l'oxydation** est appelée **anode** (où entre le courant).
✓ **L'électrode** où se produit **la réduction** est appelée **cathode** (le courant en sort).
✓ L'oxydation est anodique et la réduction est cathodique. (pour un électrolyseur et une pile).
➢ La quantité de matière n(A) d'une substance A formée ou consommée respectivement par la réduction à la cathode ou par l'oxydation à l'anode est proportionnelle à la quantité d'électricité Q mise en jeu par l'électrolyse : $n(A) = \frac{Q}{nF}$ ou n est le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday. ($F= 96500\ C.mol^{-1}$).
➢ Ils existent deux types d'électrolyse :
✓ Electrolyse à anode soluble : le métal se dissous et ses ions métalliques en solutions se déposent sur la cathode.
✓ Electrolyse à électrodes inattaquables.

• **<u>Applications de l'électrolyse</u> :**

➢ **Préparation de métaux et des non-métaux :**

L'électrolyse est utilisée dans l'industrie chimique pour préparer ou purifier des métaux. :
✓ Le zinc et l'aluminium sont préparés par électrolyse d'une solution contenant leurs cations ou leurs oxydes.
✓ Le cuivre est purifié par électrolyse.

Préparation de substances non métalliques :

Le dichlore et la soude sont préparés par électrolyse d'une saumure (solution très concentrée de chlorure de sodium).

Protection et reproduction d'objet :

On peut déposer une couche de métal sur un objet conducteur par électrolyse d'une solution électrolytique contenant les cations du métal, l'objet sert de cathode.
La galvanoplastie permet de reproduire un objet, la galvanostégie permet de le protéger.

• **Les accumulateurs :**

➢ Un accumulateur peut fonctionner spontanément en générateur (pile) et aussi en sens inverse pour se recharger :
✓ Branché à un circuit, il fournit spontanément de l'électricité, il se décharge : il joue le rôle d'une pile.
✓ En le branchant aux bornes d'un générateur qui impose un sens de courant inverse du précédent, le système évolue alors dans le sens contraire de son sens d'évolution spontanée, il se charge : il joue le rôle d'un électrolyseur.
L'accumulateur au plomb :
✓ Il est constitué de 2 électrodes en plomb dont l'une est recouverte de dioxyde de plomb, plongeant dans une solution d'acide sulfurique et de sulfate de plomb.
✓ Les couples redox mis en jeu sont : PbO_2/Pb et $PbSO_4/Pb$

✓ Equations aux électrodes et bilan électrochimique en fonctionnement en générateur
(lors de la décharge) :
- A la cathode : $PbO_{2\,(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4\ H_3O^+{}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow PbSO_{4\,(s)} + 6\ H_2O_{(l)}$
- A l'anode : $Pb_{(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow PbSO_{4\,(s)} + 2\ e^-$
- Bilan : $PbO_{2\,(s)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4H_3O^+{}_{(aq)} + Pb_{(s)} \rightarrow 2\ PbSO_{4\,(s)} + 6\ H_2O_{(l)}$

✓ Pendant la charge, la réaction se déroule dans le sens inverse et les réactifs sont régénérés.

✓ La f.é.m est de l'ordre de 2V. Dans une batterie de voiture de 12 V, on en associe 6 en série.

➢ L'accumulateur cadmium-nickel:

✓ Les couples redox mis en jeu sont : M/MH et NiOOH/ $Ni(OH)_2$. M est l'alliage à base de lanthane et de nickel.

✓ Equations aux électrodes et bilan électrochimique en fonctionnement en générateur
(lors de la décharge) :
- A la cathode : $NiOOH_{(s)} + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$
- A l'anode : $MH + OH^-{}_{(aq)} \rightarrow M + H_2O + e^-$
- Bilan : $NiOOH_{(s)} + MH \rightarrow M_{(s)} + Ni(OH)_2$

✓ Pendant la charge, la réaction se déroule dans le sens inverse et les réactifs sont régénérés.

✓ La f.é.m est de l'ordre de 1,2V.

➢ L'accumulateur nickel- métal hydrure:

✓ Les couples redox mis en jeu sont : $Cd(OH)_2/Cd$ et NiOOH/ $Ni(OH)_2$

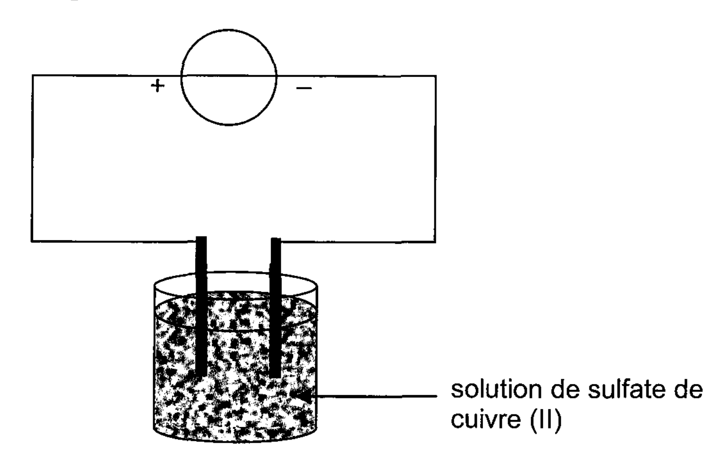
✓ Equations aux électrodes et bilan électrochimique en fonctionnement en générateur
(lors de la décharge) :
- A la cathode : $NiOOH_{(s)} + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$
- A l'anode : $Cd_{(s)} + 2OH^-{}_{(aq)} \rightarrow Cd(OH)_{2\,(s)} + 2\ e^-$
- Bilan : $2\ NiOOH_{(s)} + 2\ H_2O + Cd_{(s)} \rightarrow Cd(OH)_{2\,(s)} + 2Ni(OH)_2$

✓ Pendant la charge, la réaction se déroule dans le sens inverse et les réactifs sont régénérés.

✓ La f.é.m est de l'ordre de 1,2V.

Enoncé

1 On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II) (Cu^{2+} + $SO_4{}^{2-}$) entre deux électrodes inattaquables de carbone afin d'obtenir à l'une des électrodes un dépôt de cuivre.



1. Écrire l'équation de la réaction à l'électrode où se produit le dépôt de cuivre. S'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ?
2. Préciser le nom de l'électrode (anode ou cathode) où se produit ce dépôt ainsi, que le signe + ou - du pôle du générateur auquel elle est reliée.
3. Donner une relation entre la quantité de matière de cuivre déposée n_{Cu} au bout d'une durée Δt d'électrolyse et la quantité d'électrons (exprimée en mol) n_e ayant circulé dans le circuit.
4. Exprimer la quantité d'électrons (exprimée en mol) n_e en fonction de l'intensité I du courant d'électrolyse, la durée Δt de l'électrolyse, le nombre d'Avogadro N_A et la charge électrique élémentaire e.
On rappelle que 1 F = N_A.e.
5. Établir la relation entre la quantité de matière de cuivre déposée n_{Cu} au bout de Δt et l'intensité du courant I d'électrolyse.
6. À partir de la relation précédente, exprimer la masse de cuivre m_{Cu} déposée au bout de Δt.

2 On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+} +$SO_4{}^{2-}$) acidifiée par de l'acide sulfurique avec un électrolyseur comportant une

électrode en graphite, reliée à la borne négative d'un générateur de tension continue, et un fil de cuivre reliée à la borne positive de ce générateur. On applique aux bornes des deux électrodes une tension U_{AC} = 6V et on laisse l'expérience se poursuivre pendant quelques minutes.

1. Faire le schéma du montage.
2. quelles modifications subissent les deux électrodes ?
3. Comment qualifie-t-on l'anode et l'électrolyse correspondante ?
4. Ecrire les demi équations correspondant aux transformations se produisant aux deux électrodes ainsi que l'équation chimique de la réaction qui se produit.
5. La solution est initialement bleue. Cette coloration change-t-elle à la fin de l'électrolyse ? justifier.

3

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de zinc (Zn^{2+} + SO_4^{2-}) avec une anode en zinc et une cathode en fer. L'intensité du courant est I = 0,5 A, pendant la durée
Δt = 10 min que dure l'électrolyse.

1. Faire le schéma du montage de cette électrolyse. Préciser le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur de l'électrolyseur.
2. On observe sur l'électrode de fer un dépôt de zinc:

a- Écrire les équations des transformations qui se produisent aux niveaux des électrodes. En déduire l'équation de cette électrolyse. (L'ion SO_4^{2-} ne participe pas à ces transformations)

b- Que se passe-t-il aux électrodes après une durée suffisamment longue de l'électrolyse ?

c- Donner deux applications industrielles de cette électrolyse.

3. Calculer la masse m du zinc qui se dépose sur la cathode.

On donne : la constante de Faraday F = 96500 C ; M(Zn)=65.4g.mol^{-1}.

4

On produit industriellement le cadmium par électrolyse d'une solution de sulfate de cadmium (Cd^{2+} et SO_4^{2-}) et d'acide sulfurique. L'électrolyse est réalisée sous une tension de 3,1 V et le générateur délivre un courant I = 25 kA. Les ions sulfates ne participent pas aux transformations.

1. Faire le schéma d'un électrolyseur et préciser les différentes espèces chimiques présentes dans la solution.
2. Sur quelle électrode le cadmium se dépose-t-il ?

- Ecrire l'équation de la réaction correspondante.

3. Il se produit un dégagement gazeux à l'autre électrode. Utiliser les couples oxydoréducteurs pour identifier l'espèce chimique formée. Ecrire l'équation de la réaction correspondante.
4. Ecrire l'équation de la réaction globale d'électrolyse.
5. Indiquer le sens du déplacement des ions dans l'électrolyseur.
6. Calculer la quantité d'électricité transportée dans l'électrolyseur au bout de 12 heures de fonctionnement.

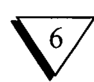
On donne : 1F = 96500 C. Les couples ox/red : Cd^{2+} / Cd ; H^+ / H_2 ; O_2 / H_2O.

5

On veut déposer par électrolyse à anode soluble une couche d'argent d'épaisseur
e = 50 µm sur une cuillère dont l'air de la surface est $S = 120\ cm^2$.

1) Définir l'électrolyse.
2) Donner le schéma de l'électrolyse annoté, en faisant apparaître le sens du courant électrique et le sens de déplacement et la nature des porteurs de charge.
3) a- Ecrire les demi-équation des transformations s'effectuant à la cathode et à l'anode, sachant le seul couple qui intervient est le couple Ag^+ / Ag.
   b- Déduire l'équation bilan de la réaction d'électrolyse.
4) Expliquer le terme « électrode à anode soluble » et préciser si la concentration en ions Ag^+ de la solution varie ou non au cours du temps.
5) Calculer la masse d'argent à déposer sur la cuillère.
6) Déterminer la durée de l'opération d'argenture sachant que l'intensité du courant est maintenue constante : I = 1 A durant l'électrolyse.

On donne : masse volumique de l'argent est : $\rho = 10,5\ g.cm^{-3}$.
M (Ag) = 108 $g.mol^{-1}$
1 F = 96500 C.



1- Dans une pile saline l'équation de la réaction se produisant à une des deux électrodes est : $Zn = Zn^{2+} + 2\ e^-$.
Cette électrode est-elle l'anode ou la cathode ? Justifier la réponse.

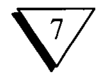
2- Le couple mis en jeu à la seconde électrode est MnO_2 / MnO_2H.
Écrire l'équation de la réaction ayant lieu à cette électrode.

3- En déduire l'équation globale de fonctionnement de la pile.

4- Le constructeur de la pile indique la quantité maximale d'électricité que peut débiter la pile en ampère-heure : Q_{max} = 1,35 Ah. Donnée : 1 Ah correspond à $3,60 \times 10^3$ C.
Si l'intensité I du courant débité par la pile de Philippe est égale à 90,0 mA, déterminer la durée maximale t_{max} de fonctionnement de la pile.

5- Déterminer la quantité d'électrons $n(e^-)$ mise en jeu pendant la durée t_{max}.
Donnée : constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4\ C.mol^{-1}$.

6- En déduire la masse m de zinc consommée pendant cette même durée t_{max}. Donnée : M(Zn) = 65,4 g.mol^{-1}.



Données :

Masse molaire atomique du cuivre : M(Cu) = 63,5 g.mol^{-1}
Charge élémentaire de l'électron : e = 1,6.10^{-19} C
Nombre d'Avogadro : N = 6,02.10^{23} mol^{-1}
Charge électrique d'une mole d'électrons : F = 96500 C

On considère le montage de la figure ci-dessous qui comporte une électrode de cuivre et une bague en métal conducteur que l'on veut recouvrir de cuivre.

Solution contenant Cu^{2+}

1- Quel appareil est-il nécessaire de rajouter dans le montage précédent pour réaliser ce dépôt ?
2- Écrire les demi-équations aux électrodes en justifiant votre raisonnement.
3- En déduire le sens des électrons, le sens du courant et la polarité dans le montage.
4- L'électrolyse fonctionne pendant une heure à une intensité constante I = 400 mA.

a- Déterminer la quantité d'électricité correspondante notée Q.

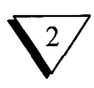
b- En déduire la quantité de matière d'électrons, notée $n(e^-)$, qui a circulé pendant cette durée.

c- Quelle relation existe-t-il entre la quantité de cuivre qui a disparu $n_{disp}(Cu^{2+})$ et la quantité de matière $n(e^-)$ d'électrons qui a circulé ?

d- En déduire la quantité de matière $n_{dép}(Cu)$ déposée.

e- Quelle est la masse m(Cu) correspondante ?

Corrigé



1. $Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ Il s'agit d'une **réduction**.

2. Une réduction se produit à la **cathode**. Cette électrode est reliée **au pôle de signe** – du générateur qui fournit les électrons nécessaires à la réduction.

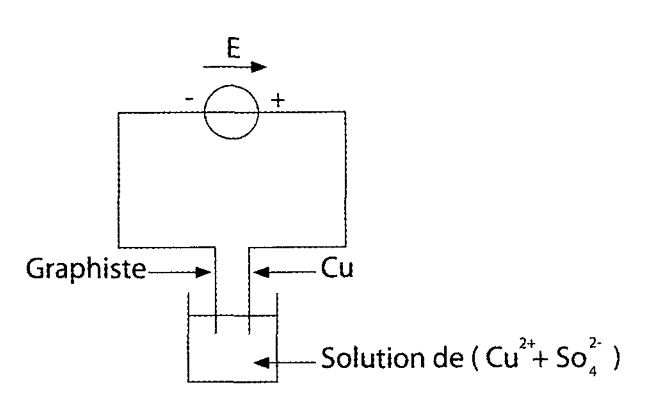
3. D'après la demi-équation de réduction, $\frac{n_e}{2} = n_{Cu}$.

4. Quantité d'électricité ayant circulé pendant la durée Δt : $Q = I.\Delta t$ et $Q = n_e.N_A.e$

donc $I.\Delta t = n_e.N_A.e$ d'où $n_e = \frac{I.\Delta t}{N_A.e}$

5. D'après 3. $n_{Cu} = \frac{I.\Delta t}{2N_A.e}$.

6. $n_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}}$, donc $m_{Cu} = n_{Cu}.M_{Cu}$ ainsi $m_{Cu} = \frac{I.\Delta t}{2N_A.e}.M_{Cu} = \frac{I\Delta t}{2F}.M_{Cu}$



2. Au niveau de l'anode :

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

Le fil de cuivre se dégrade : Ce passe de l'état métallique à l'état inique.

. Au niveau de la cathode :

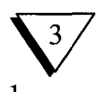
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

L'électrode de graphite se recouvre d'un dépôt de cuivre l'équation de la réaction qui se produit est

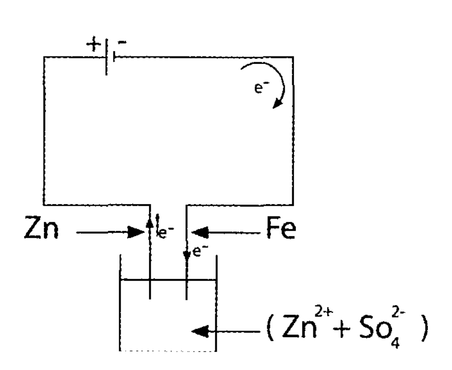
$$Cu \ + \ Cu^{2+} \rightarrow Cu^{2+} \ + \ Cu$$

3. Cette électrolyse est dite à anode soluble.

4. La solution garde la même conteur bleue qu'initialement car il y a toujours les Cu^{2+} en solution.



1.



2.

a. Au niveau de l'anode :

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

Au niveau de la cathode :

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$$

L'équation de la réaction

$$Zn + Zn^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Zn$$

b. Après une durée assez longue de l'électrolyse l'électrode de fer se recouvre de zinc, des que l'électrode de zinc se dégrade.

c. _ On put secourir un métal par une couche d'un autre métal : zingage.

- On peut obtenir un métal pur à la cathode : affinage des métaux.

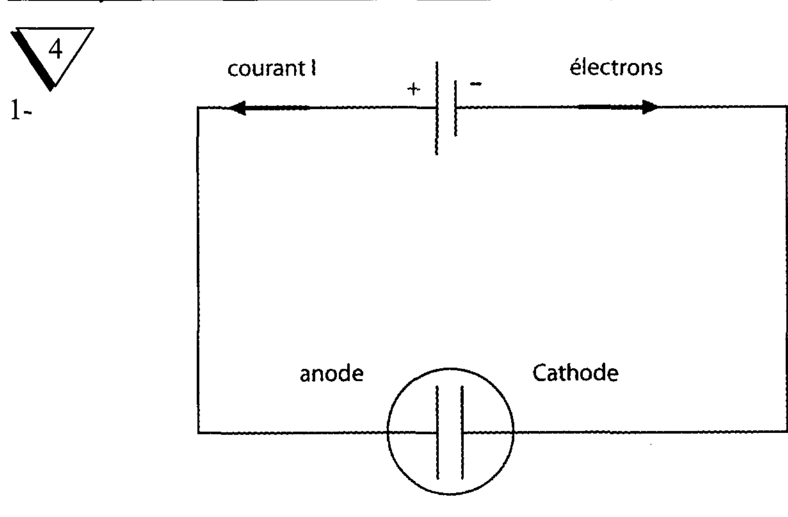
3) $\frac{m}{M} = \frac{Q}{2F} \Rightarrow m = \frac{QM}{2F}$

Or $Q = It$ d'où $m = \frac{ItM}{2F}$

<u>AN</u> $m = \frac{0,5 \times 10 \times 60 \times 65,4}{2 \times 96500}$ =0,1g

4

1-



Les ions sulfates SO_4^{2-}, cadmium Cd^{2+}, H_3O^+ oxonium, les molécules d'eau sont présents.

2- Le cadmium métal se dépose à la cathode négative, électrode sur laquelle les ions Cd^{2+} sont réduits $Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd(s)$

3- à l'anode positive les molécules d'eau sont oxydées en dioxygène :

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

4- équation de la transformation : $Cd^{2+} + H_2O \rightarrow Cd + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$.

5- En solution les ions positifs Cd^{2+}, H_3O^+ se déplacent vers l'électrode négative, la cathode où ils peuvent éventuellement se réduire. Les ions négatifs SO_4^{2-}, se déplacent vers l'anode positive.

6- La quantité d'électricité Q est donnée par la relation :

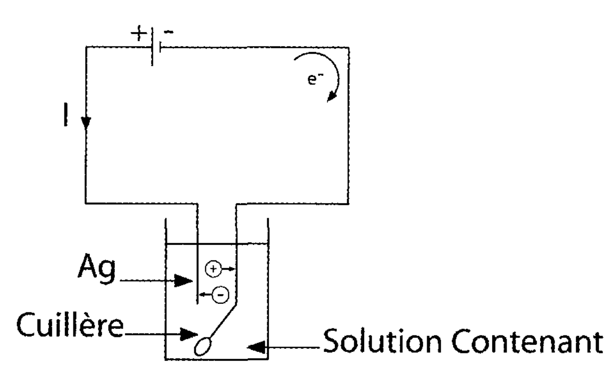
$$Q = I\Delta t = nF \begin{cases} Q : \text{quantité d'électricité (coulomb)} \\ I : \text{intensité (A)} \\ \Delta t : \text{durée de fonctionnement} \\ n : \text{quantité d'électrons échangée (mol)} \\ F : \text{faraday, charge d'une mole d'électron} \end{cases}$$

I = 25 kA = 2,5 10^4 A ; t= 12×3600 = 43 200 s
Alors Q =2,5 10^4 ×43 200 =1,08 10^9 C.

5

1. L'électrolyse est une réaction imposée, due à la circulation du courant imposé par un générateur.

2.



3. a. A la cathode.

$$Ag^{+} + 1e^{-} \rightarrow Ag$$

A la cathode

$$Ag \rightarrow Ag^{+} + 1e^{-}$$

b. L'équation de la réaction : $Ag + Ag^{+} \rightarrow Ag^{+} + Ag.$

4. L'anode se dégrade au cours de l'électrolyse d'où elle s'appelle électrolyse à anode soluble.

Au cours de cette électrolyse n_{Ag+} qui se forme $= n_{Ag+}$ qui se transforme en Ag d'où $\left[Ag^{+}\right]$ reste constante durant l'électrolyse.

5. $m_{Ag} = g.v = g.s.e$

AN $m_{Ag} = 10,5 \times 120 \times 50.10^{-4} g = 6,3 g$

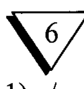
6. $\dfrac{m}{M} = \dfrac{Q}{n.F}$ avec $n = 1$ et $Q = I.x$

Ce qui donne $\dfrac{m}{M} = \dfrac{I.\Delta t}{F}$

D'où $\Delta t = \dfrac{F.m}{I.M}$

AN $\Delta t = \dfrac{96500 \times 6{,}3}{1 \times 108} = 5{,}659\,.10^3$

Soit $\Delta t = 93{,}82\,\text{min}$



1) a/

1. L'équation (1) : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$ correspond à une **oxydation**, elle se produit à l'**anode**.
2. À la cathode, il se produit la réduction de l'oxydant MnO_2
   $MnO_2 + e^- + H^+ = MnO_2H$ (2)
3. En additionnant (1)+ 2×(2), on obtient l'équation globale de fonctionnement de la pile :

$$\mathbf{Zn + 2\,MnO_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\,MnO_2H}$$

4. $Q_{max} = I.t_{max}$, soit $t_{max} = \dfrac{Q_{max}}{I}$

avec Q_{max} convertie en mA.h, et I en mA, alors t_{max} est en h :

$t_{max} = \dfrac{1{,}35 \times 10^3}{90{,}0} = 15{,}0$ h

avec Q_{max} convertie en C, et I en A, alors t_{max} est en s :

$t_{max} = \dfrac{1{,}35 \times 3{,}60 \times 10^3}{90{,}0 \times 10^{-3}} = \mathbf{5{,}40 \times 10^4\ s}$

5. $Q = n(e^-).F = I.t_{max}$

$\mathbf{n(e^-)} = \dfrac{I.t_{max}}{F}$ avec t_{max} en s et I en A

$n(e^-) = \dfrac{90{,}0 \times 10^{-3} \times 5{,}40 \times 10^4}{9{,}65 \times 10^4} = 5{,}04 \times 10^{-2}$ mol

6. D'après l'équation (1), $n_{Zn} = \dfrac{n(e^-)}{2}$; d'autre part $m_{Zn} = n_{Zn}.M_{Zn}$

$m_{Zn} = \dfrac{n(e^-)}{2}.M_{Zn}$

$m_{Zn} = \dfrac{I.t_{max}}{2.F}.M_{Zn}$

$m_{Zn} = \dfrac{90{,}0 \times 10^{-3} \times 5{,}40 \times 10^4}{2 \times 9{,}65 \times 10^4} \times 65{,}4 =$ **1,65 g** de zinc consommé en 15 h de fonctionnement.

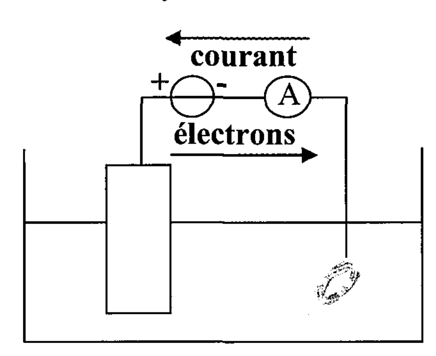


1- Il est nécessaire d'ajouter un générateur dans le circuit extérieur.

2- On veut déposer du cuivre solide sur la bague, la réaction est : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- = Cu_{(s)}$, il s'agit d'une réduction ayant lieu à la cathode (reliée au pôle – du générateur).

Sur l'autre électrode, il se produit une oxydation (Anode) : $Cu_{(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e^-$

Le générateur force l'évolution du système dans le sens inverse.



Exercices corrigés

pour s'entraîner toute l'année



propose pour chacune des notions fondamentales du programme :

> Des rappels de cours
> Des exercices progressifs et classés par thèmes couvrant la totalité du programme
> Tous les corrigés des exercices et des problèmes détaillés et commentés.

Dans la même collection

1ère Année
- Physique & Chimie

2ème Année
- Filière Sciences
  - Physique & Chimie
- Filière Technologie de l'Informatique
  - Physique & Chimie

3ème Année
- Section Mathématiques
  - Physique
  - Chimie
- Section Sciences Expérimentales
  - Physique
  - Chimie
- Section Sciences de l'Informatique
  - Physique & Chimie
- Section Sciences Techniques
  - Physique
  - Chimie

4ème Année

BAC
- Section Mathématiques
  - Physique
  - Chimie
- Section Sciences Expérimentales
  - Physique
  - Chimie
- Section Sciences de l'Informatique
  - Physique & Chimie
- Section Sciences Techniques
  - Physique
  - Chimie










www.kounouz-edition.com
ISBN: 978-9938-821-05-5